

SÉRIE A, N° 3254

N° D'ORDRE :

4126

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAXIME GRAULIER

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES COMPOSÉS
TRIHALOGÉNÉS CHLORE-BROME-IODE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *12 juin* 1959 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*
CHAMPETIER } *Examineurs.*
TRILLAT }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 3254

N° D'ORDRE :

4126

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAXIME GRAULIER

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES COMPOSÉS
TRIHALOGÉNÉS CHLORE-BROME-IODE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1959 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*
CHAMPETIER } *Examineurs.*
TRILLAT }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{lle} CAUCHOIS ...	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	PONCIN	T	Mécanique générale.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET	T	Chimie organique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WYART	T	Minéralogie.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
MONNIER	T	Physiologie générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	HOCART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GUINIER	T	Physique des solides.
P. DRACH	T	Zoologie.	JOST	T	Physiologie comparée.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
EPHROSSI	T	Génétique.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	MALAVARD	T	Aviation.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
LUCAS	T	Recherches physiques.	NORMANT	T	Chimie organique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
MAX MORAND	T	Enseignement de physique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOLEILLET	T	Physique.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
DANJON	T	Astronomie.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PETIT	T	Biologie maritime.	CHADEFAUD	T	Botanique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{lle} LE BRETON ...	T	Physiologie générale.
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
			LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).

PROFESSEURS (suite)

GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	ROUAULT	T	Physique générale.
GOBEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
PISOT	T	Calcul des probabilités.	BARCHIEWITZ		Chimie physique.
E. ROCH	T	Géologie.	BROSSEL		Physique atomique.
SCHATZMANN		Astrophysique.	RUSER		Biologie animale (P.C.B.).
TERMIER	T	Paléontologie stratigra- phique.	CAMUS		Biol. vég. (P.C.B.).
ZAMANSKY	T	Mathém. générales.	CASTAING		Physique générale.
LENNUIER		Physique (P.C.B.).	CURIEN		Minéralogie et cristallogra- phie.
RIZET		Génétique.	MOYSE		Physiologie végétale.
ROUTHIER		Géologie appliquée.	NOIROT		Évolution des êtres or- ganisés.
M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.	PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	POSSOMPES		Biologie animale (P.C.B.).
SOUGHAY	T	Chimie générale.	PULLMANN		Chimie théorique.
AIGRAIN	T	Électrotechnique.	TEILLAC		Physique nucléaire et radioactivité.
BRUSSET		Chimie minérale.	TONNELAT		Biologie physico-chimi- que.
M. LEVY		Physique théorique.	VILLE		Économétrie.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	DODÉ	T	Chimie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
LEDERER		Chimie des substances organiques naturelles.	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} DUBREIL-JACO- TIN	T	Mathématiques.	M ^{me} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG - FER- RAND	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	ARNOULT	T	Physique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	DENY	T	Mathématiques (Orsay).
LE ROLLAND		Mécanique des fluides.	P. GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
André MICHEL ..	T	Chimie (S.P.C.N.).	G. LUCAS	T	Géologie.
OLMER	T	Énergétique générale.			

Secrétaire Général Ch. MONIER

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

Le présent travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur André Chrétien. Je tiens à exprimer à mon Maître ma profonde gratitude. Sa bienveillance, ses conseils et ses encouragements m'ont été très précieux au cours de ces années passées dans son laboratoire.

M. le Professeur Georges Champetier et M. le Professeur Jean-Jacques Trillat, Membre de l'Institut, m'ont fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse. Qu'ils veuillent bien agréer l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie particulièrement la Compagnie Péchiney qui m'a permis de réaliser ce travail.

Tous mes camarades du laboratoire trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux. Je remercie encore M. A. Erb pour son dévouement, et M. J. Heubel, Maître de conférence à la Faculté des Sciences de Lille, qui a suivi les débuts de ce travail.

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES COMPOSÉS TRIHALOGÉNÉS CHLORE-BROME-IODE (*)

Par MAXIME GRAULIER

INTRODUCTION

Une des premières études sur le monochlorure d'iode est publiée en 1873 par J. B. Hannay (1). Depuis, les travaux concernant les halogénures d'iode sont nombreux. Rares cependant sont ceux qui traitent de la recherche d'une combinaison entre le chlore, le brome et l'iode. Campbell et Schemilt, en 1946 (2), tracent les isothermes pour l'équilibre solide-liquide du système I — Br — Cl, à 29°08. Les phases solides présentes à cette température sont IBr, ICl₃ et des cristaux mixtes d'iode et de bromure d'iode.

Le présent travail a pour but la recherche et l'étude des composés trihalogénés de chlore, brome et iode d'une part, des halogénures mixtes métalliques d'autre part.

Il comprend deux parties :

1° Essais de préparation de ces composés à l'état solide. On fait l'analyse thermique des systèmes binaires brome, halogénure d'iode et brome, halogénure métallique. Les chapitres successifs traiteront des systèmes :

ICl — Br₂ et ICl — IBr ; ICl — AlBr₃ ; PbClF — PbBr₂ ; SbCl₃ — ICl ; SbCl₃ — IBr ; SbBr₃ — IBr ; SbCl₅ — ICl ; HCl — HI et HBr — HI.

2° Étude des réactions en solution non aqueuse du monochlorure et du trichlorure d'iode avec le bromure d'hydrogène et divers bromures métalliques. Trois méthodes physiques : conductivité, abaissement cryoscopique et absorption lumineuse suivent les réactions. Quatre solvants sont employés : alcool méthylique, acide acétique, nitrobenzène et acétonitrile.

La conductibilité équivalente des solutions dans les trois derniers solvants présente des anomalies. Nous essayons de les interpréter en précisant le rôle et l'importance de la solvation des ions.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

PREMIÈRE PARTIE

ANALYSE

Les halogènes, le bromure d'iode et les chlorures d'iode, dissous dans l'eau sont réduits par une solution décimale d'hydrazine. Après neutralisation en présence de réactif de Tichereau ⁽¹⁾, les iodure, chlorure et bromure sont titrés potentiométriquement par le nitrate d'argent.

CHAPITRE PREMIER

Système monochlorure d'iode — brome. Étude de la réaction en fonction du temps.

Le monochlorure d'iode est préparé suivant les indications de Cornog et Karges (3). Il est purifié par plusieurs cristallisations fractionnées. Le produit obtenu, qui titre plus de 99 p. 100 de ICl, fond à 27°2. Le brome utilisé fond à $-7^{\circ}3 \pm 0^{\circ}1$.

Le système monochlorure d'iode — brome est étudié par analyse thermique, mesures faites sous courant d'azote sec, avec un thermomètre au dixième de degré. Les mélanges chauffés au-dessus de leur point de fusion sont refroidis dans un vase à double paroi, avec agitation régulière. La vitesse de refroidissement dans ces conditions est de l'ordre du degré par minute.

Les mélanges liquides de chlorure d'iode et de brome sont tous homogènes. Le liquidus du système est constitué par deux branches rectilignes qui se coupent en un point d'eutexie ; composition pondérale : 50 p. 100 ICl, 50 p. 100 Br ; température : -16° . Le solidus est constitué par une droite entre 23 et 75 p. 100 de brome et par deux branches relatives à des cristaux mixtes de ICl contenant du brome et de brome contenant ICl.

D'une manière générale, on observe pour les courbes de liquidus et même pour la ligne eutectique des surfusions communément de 2° à 3°, mais pouvant atteindre jusqu'à 8°. Les points de cristallisation déterminés avec ou sans surfusion sont pratiquement les mêmes. Très rarement et lorsque les refroidissements sont très lents, 0°2 à 0°3 par minute,

(1) Solution de rouge neutre et de bleu de méthylène dans l'alcool.

on observe une élévation brusque de température correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$. Mais tous les points du diagramme correspondent aux équilibres avec α . Les cristaux de $\text{ICl } \beta$ fondent à 13°C .

Les résultats donnent les courbes de la figure 1.

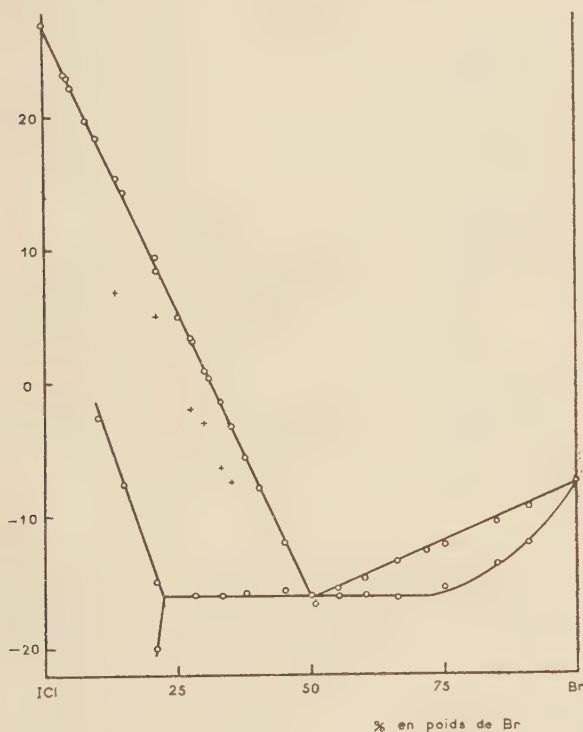


Fig. 1.

Étude de l'évolution du système ICl — Br en fonction du temps. —

Les points des courbes d'analyse thermique sont obtenus immédiatement après le mélange. Si, par contre, on laisse les deux corps en présence, à 20° , pendant plusieurs jours, les points de cristallisation varient. Ceci nous a conduit à une étude systématique de la réaction entre ICl et le brome. Nous avons choisi un mélange contenant 50 moles de ICl pour 50 moles de brome, ce mélange correspondant approximativement à l'eutectique. Les variables sont la température et le temps. Le mélange liquide est placé dans un thermostat et maintenu à l'abri de l'humidité. Il est en communication avec une atmosphère d'azote par l'intermédiaire d'un tube desséchant. Le brome vapeur est

retenu par un réfrigérant ascendant. La température est 0° , 20° , 40° , 50° , respectivement. Le temps de réaction est limité à 200 heures. Nous dosons I, Br, Cl dans le liquide en fonction du temps. Voici les résultats figure 2.

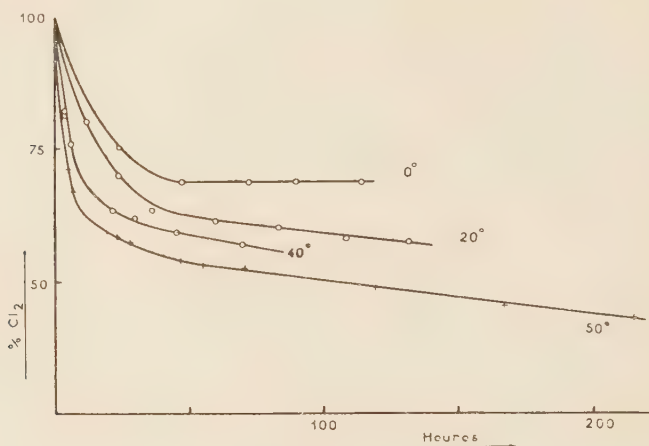
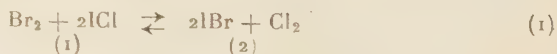


Fig. 2.

Dans tous les cas la perte de chlore, d'abord rapide, diminue peu à peu pour devenir faible et régulière après une quarantaine d'heures. Cette observation est confirmée par l'étude de la variation de la tension de vapeur en fonction du temps. Un tube laboratoire contenant le mélange à étudier, solidifié à -20° , est vidé puis mis en relation avec un manomètre et réchauffé à 23° . Il s'établit rapidement une pression égale à la somme des pressions partielles des constituants ICl et brome. Cette pression croît linéairement pendant environ 40 heures, puis très lentement ensuite. L'analyse de la phase liquide montre que l'augmentation de la pression correspond à un dégagement de chlore.

Nous admettons que le brome se substitue au chlore en formant IBr, mais on n'aboutit pas à une transformation totale car le chlore réagit sur IBr pour donner ICl et brome. Nous avons pu mettre en évidence cette dernière réaction en faisant réagir à 20° du chlore dilué par de l'azote sur IBr. La dilution est environ un volume de chlore pour dix volumes d'azote. IBr se liquéfie d'abord et peu à peu ICl cristallise sur les parois. Un excès de chlore pur forme immédiatement ICl_3 , même à -55° . On peut donc écrire :



La réaction (1) $\rightarrow$ (2) est plus difficile à mettre en évidence expérimentalement. Elle a été vérifiée cependant par l'essai suivant. Le mélange ICl — brome est laissé pendant une quinzaine de jours à 40° et 50° respectivement. Après élimination de l'excès de brome par distillation sous pression réduite, on fait cristalliser. Un solide se dépose, qui contient a moles de chlore, b moles de brome et $a + b$ moles d'iode. Ce sont des cristaux mixtes de ICl et IBr car le point de cristallisation commençante coïncide avec celui relevé sur le diagramme d'analyse thermique correspondant, pour les mêmes teneurs en ICl et IBr.

En vase ouvert, on n'aboutit pas à l'équilibre en raison de l'évaporation du chlore, mais on s'en approche car la réaction est très rapide de droite à gauche. A l'origine, la quantité de IBr est nulle. Elle croît peu à peu. Tant qu'elle est faible, l'évaporation du chlore est prépondérante, autrement dit la probabilité de rencontre d'une molécule de chlore avec une molécule de IBr est faible et la plupart d'entre elles s'échappent. A mesure que la quantité de IBr croît, le chlore a de plus en plus de chances de rencontrer une molécule IBr. Comme cette réaction est rapide, la teneur en chlorure d'iode décroît moins vite. Mais la réaction (1) $\rightarrow$ (2) n'est jamais stoppée en raison de l'évaporation du chlore qui ne devient jamais nulle.

Les vitesses des réactions directe et inverse sont très différentes. La réaction (1) $\rightarrow$ (2) est particulièrement lente, à l'opposé de la réaction (2) $\rightarrow$ (1) pratiquement instantanée. Il est en principe facile de déterminer la vitesse de la première. Cette détermination exigerait toutefois que nous connaissions les courbes, teneur en chlore fonction du temps, représentant l'équilibre. Pratiquement, seule la vitesse à l'origine est donnée sans ambiguïté par la tangente. Les valeurs respectives de ces vitesses à 0°, 20°, 40°, 50° sont :

$$\frac{dx}{dt} = 0,014 - 0,023 - 0,05 - 0,07.$$

La chaleur de réaction en phase gazeuse, à 25°, sous la pression atmosphérique montre que la réaction est endothermique dans le sens (1) $\rightarrow$ (2). De fait une élévation de température favorise la formation de IBr.

La variance de l'équilibre (1) est 3. La connaissance de la concentration d'un des constituants du mélange, de la température et de la pression définit donc le système. Dans un tube scellé sous vide, s'établit la pression, somme des pressions partielles des agents réactionnels. Le dosage dans la phase liquide de tels tubes laissés respectivement à 20°, 30°, 50° plusieurs semaines donne les résultats suivants :

Température	Moles p. 100 IBr	K _c
20°	10,7	0,041
30°	13	0,058
50°	16	0,083

La réaction du brome sur le monochlorure d'iode présente quelques caractères particuliers remarquables : très lente, elle est explicable par deux mécanismes ; l'un très séduisant consiste en l'intervention d'un ou plusieurs composés trihalogénés instables se décomposant très vite en chlore et IBr. L'existence de tels composés n'ayant été mise en évidence que dans des cas très particuliers, comme nous le verrons par la suite, on peut admettre un équilibre entre les quatre composés : $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{ICl} - \text{IBr}$, suivant (1).

CHAPITRE II

Système IBr — ICl.

La réaction entre ICl et le brome permet d'obtenir un mélange de ICl et de bromure d'iode. L'analyse thermique du système formé par ces deux composés indique la nature des phases solides, cristaux mixtes ou combinaison. *A priori*, il n'est pas impossible qu'il se forme

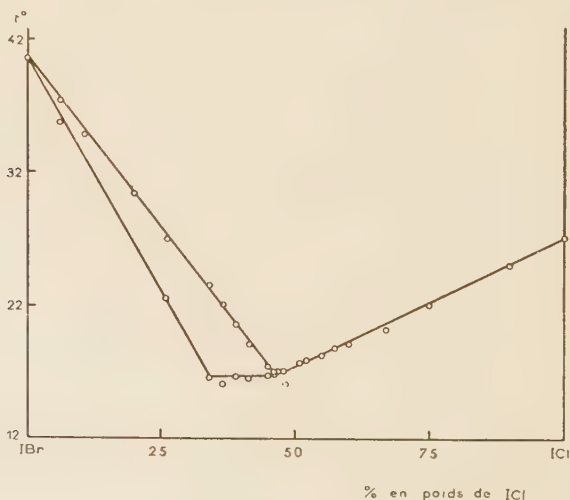


Fig. 3.

un ou plusieurs composés doubles, analogues aux bromochlorures de certains métaux.

Le bromure d'iode est préparé par action du brome en excès sur l'iode à 50°. Cet excès est éliminé par un courant d'azote sec. Le

produit obtenu, purifié par plusieurs recristallisations fractionnées fond à $40^{\circ}8 \pm 0^{\circ}2$.

Refroidissements et réchauffements des mélanges sont effectués dans un tube laboratoire, sous courant d'azote sec. Le diagramme de la figure 3 donne le liquidus et le solidus. Chlorure d'iode et bromure d'iode sont miscibles en toutes proportions. Le liquidus a deux branches presque rectilignes qui se coupent en un point eutectique : 47 g de ICl dans 100 g de mélange, $16^{\circ}5$. On observe le palier eutectique entre 33 et 47 g ICl p. 100. Au-dessous de 33 p. 100, une branche de solidus correspond à des cristaux mixtes de ICl dans IBr. Au-delà de 47 p. 100, la ligne eutectique ne se continue pas et toutes les courbes de refroi-

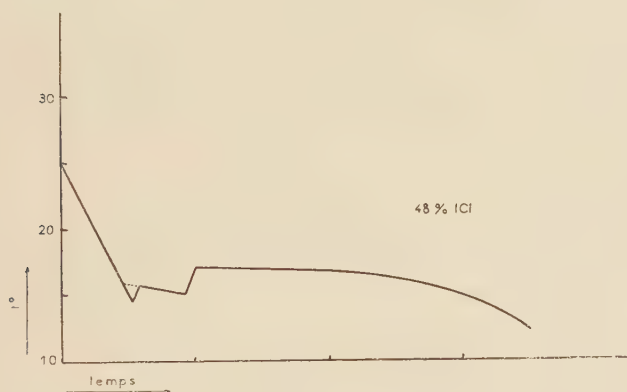


Fig. 3 bis.

dissements n'indiquent qu'un seul point de cristallisation, le palier correspondant étant très long. Nous admettons que le solidus se confond pratiquement avec le liquidus, formant un fuseau très aplati.

Une surfusion de quelques dixièmes de degré, parfois de 1° à 2° , est toujours observée. Aucune combinaison n'est mise en évidence.

Si nous appelons α les cristaux mixtes ayant la structure de IBr, et β ceux qui ont la structure de ICl, les cristaux mixtes limites contiennent respectivement : pour α , 33 p. 100 ICl ; pour β , 53 p. 100 IBr.

Lorsque le mélange titre entre 47 et 48 p. 100 de ICl, on peut observer une première cristallisation de α , suivie d'une remontée de température avec cristallisation de β . Le point correspondant à la cristallisation de α se place sur le prolongement du liquidus correspondant, en dessous du point d'eutexie. Ainsi avec 48 p. 100 de ICl, une première cristallisation a lieu à $15^{\circ}8$ avec ou sans ensemencement de α . Puis la température s'élève et atteint un palier à 17° , correspondant à β (fig. 3 bis). Si au cours du refroidissement, on introduit

à 17°, des germes β , seul le palier correspondant est visible. Les cristaux mixtes de ICl et IBr peuvent donc exister comme phase solide métastable.

CHAPITRE III

Polyhalogénures métalliques.

Les travaux entrepris sur les composés polyhalogénés des types $M X_2 Y_n$ ou $M(XYZ)_n$ où X, Y, Z représentent trois halogènes distincts et M un métal, sont aussi variés qu'importants. Les méthodes citées par les auteurs sont, d'une part l'étude en solution non aqueuse de la réaction entre un binaire halogéné et un halogénure métallique : étude spectroscopique, électrolytique ou conductimétrique qui permet de déterminer la stabilité de ces complexes, d'autre part l'analyse thermique.

Les chlorobromoiodes de Cs, Rb, K, NH_4 furent les premiers obtenus. A. I. Popov et ses élèves se sont particulièrement attachés à l'étude des solutions par voie spectroscopique. Ils ont mis en évidence et étudié la stabilité des ions $IBrCl^-$; I_2Br^- ; I_2Cl^- ; IBr_2^- ; ICl_2^- (4) (5).

Citons aussi les travaux de Fialkov (6) (7) (8) (9) sur les composés du phosphore et de l'aluminium, ceux de Dess et Parry (10) (11) sur les composés d'arsenic et ceux plus anciens de Ruff (12) sur les composés d'antimoine. Ces références ne donnent qu'un faible aperçu des études faites. Cependant, hormis quelques exemples, elles ne concernent que des bihalogénures. Nous avons voulu porter nos efforts sur les trihalogénures.

Les études déjà publiées font remarquer que l'ion métallique d'un tel composé semble très électropositif et très gros. Les ions univalents Cs^+ , Rb^+ , K^+ de rayon 1,65 Å, 1,49 Å, 1,33 Å sont parmi les plus gros.

Nous avons étudié respectivement les halogénures de Hg_{II} , Al_{III} , Pb_{IV} et Sb_{III} et v.

Réaction entre $HgBr_2$ et ICl. — Le bromure de mercure II est ajouté au chlorure d'iode fondu dans le rapport molaire 1/2. Le mélange est maintenu environ 1 heure à 30°, 35°, sous azote sec. Les produits de la réaction sont séparés par lavage au tétrachlorure de carbone. L'insoluble est du chlorure de mercure II, le tétrachlorure de carbone dissolvant IBr. La réaction suivante a donc lieu :



Action de ICl sur le bromure d'aluminium. — L'analyse thermique et l'étude physicochimique des systèmes $\text{ICl} - \text{AlCl}_3$ et $\text{IBr} - \text{AlBr}_3$ révèlent l'existence de deux types de composés :



Fialkov remarque que la conductivité de ICl croît très lentement, puis rapidement par addition de Al_2Br_6 et atteint un maximum pour 12-13 p. 100 en moles. Il n'en tire aucune conclusion (9).

Nous avons entrepris l'étude des systèmes $\text{AlBr}_3 - \text{ICl}$ et $\text{AlCl}_3 - \text{IBr}$ par analyse thermique. Le chlorure d'aluminium, pur, sublimé est un produit commercial. Le bromure d'aluminium est préparé sous courant d'azote sec par action directe du brome tombant goutte à goutte sur des feuilles d'aluminium dégraissées par CCl_4 et séchées à 110° . Le produit obtenu est bidistillé ; il fond à $97^\circ \pm 0.2$. L'addition du bromure d'aluminium au chlorure d'iode se fait avec un grand dégagement de chaleur. Des mélanges contenant de 10 à 30 p. 100 de AlBr_3 , nous extrayons par filtration, à 45° environ, des cristaux de AlCl_3 :



Le chlorure d'aluminium est insoluble dans le bromure d'iode.

Le chlorure d'iode joue le rôle d'un chlorurant très actif et se substitue totalement et sans intermédiaire au bromure métallique.

Composés du plomb. — Le chlorure de plomb II ne se dissout pas dans le bromure d'iode et peut être séparé en totalité par CCl_4 .

L'étude des systèmes $\text{PbF}_2 - \text{PbCl}_2$; $\text{PbF}_2 - \text{PbBr}_2$ et $\text{PbCl}_2 - \text{PbBr}_2$ révèle l'existence de composés d'addition de deux types : $\text{PbCl}_2, \text{PbF}_2$; $\text{PbBr}_2, \text{PbF}_2$; $\text{PbCl}_2, \text{PbBr}_2$ d'une part, $4\text{PbF}_2, \text{PbCl}_2$; $4\text{PbF}_2, \text{PbBr}_2$ et $3\text{PbCl}_2, \text{PbBr}_2$ d'autre part. Rien n'étant signalé sur le système ternaire, nous avons envisagé d'ébaucher cette étude par l'analyse thermique $\text{PbClF} - \text{PbBr}_2$. Ce système est particulier. L'étude du ternaire $\text{PbCl}_2 - \text{PbBr}_2 - \text{PbI}_2$ eût en effet été plus fidèle au plan de travail tracé dans l'introduction, mais un commencement de décomposition de l'iodure de plomb dès sa température de fusion empêche de la réaliser.

Le fluochlorure de plomb est préparé par le procédé connu : une solution aqueuse saturée de chlorure de plomb est additionnée à une solution de fluorure de sodium. Le précipité, lavé plusieurs fois, est séché à l'étuve à 130° . Le point de fusion du produit obtenu est $600^\circ \pm 1^\circ$. Le bromure de plomb, produit commercial, fond à $372^\circ \pm 1^\circ$.

Les mélanges sont chauffés, dans un four électrique, jusqu'à fusion. Les températures sont repérées à l'aide d'un couple chromel-alumel étalonné entre 0° et 630° . Nous apprécions aisément le demi-millimètre

sur l'échelle du galvanomètre, ce qui revient à lire les températures à $0^{\circ}7$ près. Le liquidus du système montre deux branches qui se coupent en un point d'eutexie, température $363^{\circ} \pm 1^{\circ}$ pour la composition 15 moles PbClF et 85 moles PbBr_2 pour 100 moles ; le palier eutectique est observable sur les courbes de refroidissement des mélanges contenant de 5 à 70 p. 100 de PbClF (fig. 4).

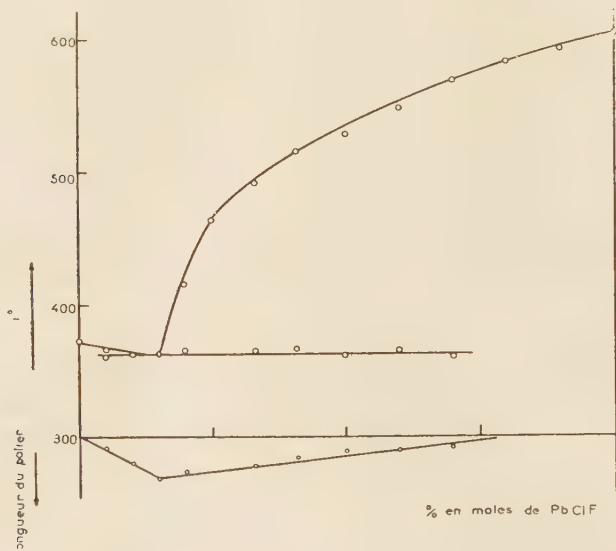


Fig. 4.

Composés de l'antimoine. — L'action du monochlorure d'iode sur SbCl_3 (Ruff, 1906 à 1915) conduit à deux composés d'addition : SbCl_3 , $2\text{ICl}(\text{SbCl}_7\text{I}_2)$ et SbCl_3 , $3\text{ICl}(\text{SbCl}_8\text{I}_3)$ (12). Nous avons jugé intéressant de compléter ces résultats par l'étude des réactions entre SbCl_3 et IBr et entre SbCl_3 et IBr , ainsi que les systèmes $\text{SbCl}_3 - \text{ICl}$ et $\text{SbBr}_3 - \text{IBr}$.

a) **Système $\text{SbCl}_3 - \text{ICl}$.** — La conductibilité élevée et le point de fusion très bas du trichlorure d'antimoine permettent de l'utiliser, fondu, comme solvant des binaires halogénés à condition que les réactions entre SbCl_3 et ces binaires soient précisées. C'est le but des analyses thermiques suivantes.

Le trichlorure d'antimoine « Prolabo » est distillé plusieurs fois sous courant d'acide chlorhydrique sec. Il fond à $73^{\circ}1 \pm 0^{\circ}1$. Par refroidissement à 20° des mélanges de SbCl_3 et ICl contenant de 7

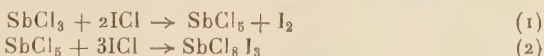
à 35 p. 100 de ce dernier, on précipite un complexe chloriodé de formule SbCl_8I_3 . L'analyse en est aisée. A titre d'exemple : prise d'essai de 175 mg ;

	I	Cl	Sb
Mesuré. . . .	85	63,2	26,8
Calculé. . . .	84,8	63	27,1

ICl est donc déchloré par le trichlorure d'antimoine :



En aucun cas, nous n'avons obtenu le chloriodure de formule SbCl_7I_2 , préparé par Ruff à partir de SbCl_5 et ICl . Les mécanismes de formation des deux chloriodures d'antimoine à partir du pentachlorure semblent pourtant identiques. Si nous admettons le schéma réactionnel suivant :



nous devons aussi obtenir SbCl_7I_2 lorsque le taux de ICl dans le mélange décroît. Or il n'en est rien. Cette observation et certaines lacunes dans le diagramme d'analyse thermique $\text{SbCl}_5 - \text{ICl}$ publié par Ruff en 1915 nous ont conduit à étudier ce système.

b) **Système $\text{SbCl}_5 - \text{ICl}$.** — L'addition de 6 g p. 100 de chlorure d'iode élève le point de fusion à 20°. La combinaison formée est donc très peu soluble dans le pentachlorure d'antimoine. La formule $\text{SbCl}_5, 2\text{ICl}$ est vérifiée par le dosage du précipité cristallisant dans les mélanges contenant de 6 à 66 moles p. 100 de ICl . L'eutectique est observé à 2°2 pour des mélanges contenant de 2 à 60 moles p. 100 de ICl . La combinaison $\text{SbCl}_5, 3\text{ICl}$ précipite lorsque la concentration en ICl atteint ou dépasse 75 p. 100. Une filtration vers 35° permet de l'isoler. Elle est peu soluble dans le chlorure d'iode à 27°2. Les cristaux mixtes de $\text{SbCl}_5, 2\text{ICl}$ et $\text{SbCl}_5, 3\text{ICl}$ fondent, quelle que soit leur composition, à environ 62°5.

Sur le diagramme n° 5 nous avons noté les points expérimentaux de Ruff et les nôtres. Les nouveaux points permettent de tracer le diagramme avec plus de précision mais les conclusions de cet auteur restent vraies.

c) **Système $\text{SbCl}_3 - \text{IBr}$.** — Cette étude a pour but de chercher s'il n'existe pas un chlorobromiodure d'antimoine et de voir si IBr n'est pas réduit par SbCl_3 , comme l'a été ICl .

Les mesures sont faites sous courant d'azote sec. Les mélanges chauffés au-dessus du point de fusion, sont refroidis avec agitation

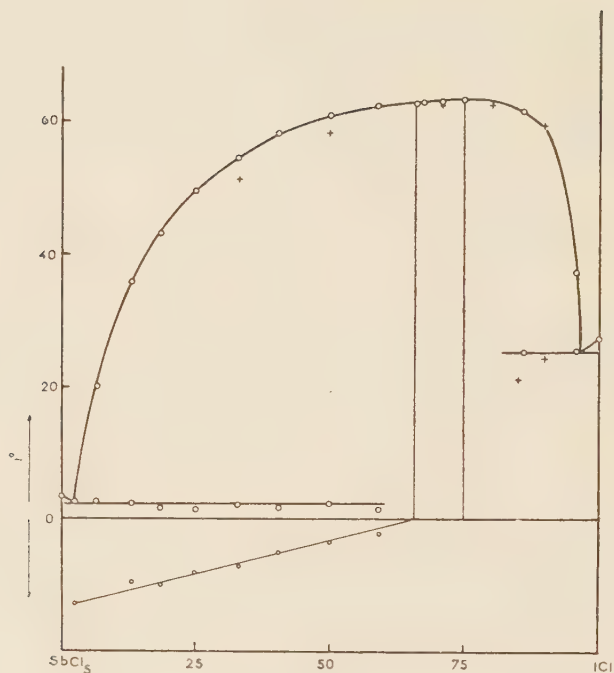


Fig. 5.

régulière. Ils sont tous homogènes. Le liquidus du système est constitué par deux branches de courbe se coupant en un point, pour la composition 75 moles p. 100 de IBr et 25 moles p. 100 de SbCl_3 . Ce point d'eutexie est à $30^\circ \pm 0.1$. Le solidus est le segment de droite correspondant à cet eutectique étendu de 37 à 95 p. 100 IBr et la branche de courbe relative à des cristaux mixtes SbCl_3 — IBr. Les cristallisations commençantes ont toujours lieu avec surfusion. Les points utilisés pour le tracé du diagramme (fig. 6) correspondent à une cristallisation provoquée par ensemencement, les germes étant de fins cristaux de SbCl_3 ou IBr, suivant que le mélange étudié appartient à l'une ou l'autre branche du liquidus.

Aucun composé n'est identifiable. Le bromure d'iode est un halogénant moins actif que ICl. Ce caractère est confirmé par les expériences suivantes.

d) Système SbBr_3 — IBr. — Le bromure d'antimoine est préparé par réaction directe du brome sur l'antimoine, sous courant d'azote sec. La réaction violemment exothermique est contrôlée par le débit lent du

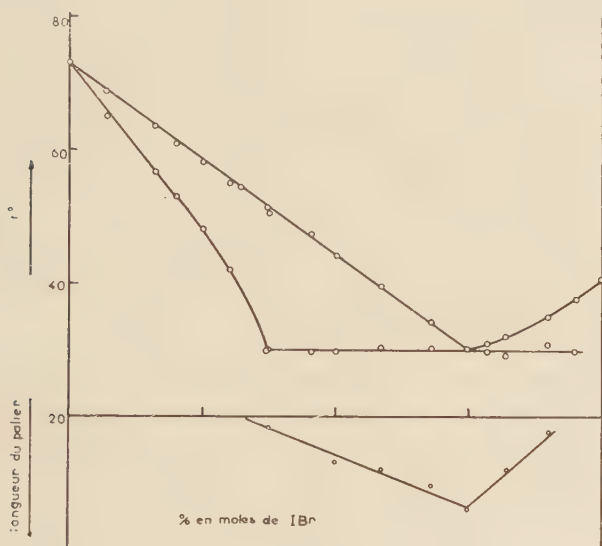


Fig. 6.

brome qui tombe goutte à goutte. Le bromure d'antimoine obtenu, distillé plusieurs fois, fond à $96^\circ \pm 0^\circ 1$. Les mélanges, chauffés à fusion, sont refroidis sous courant d'azote sec. Le liquidus du système est constitué par deux branches de courbe se coupant en un point pour la composition 72,5 IBr et 27,5 $SbBr_3$ pour 100 moles. Ce point d'eutectique est à $22^\circ \pm 0^\circ 1$. Le solidus est le segment d'ordonnée correspondant à cet eutectique de 20 à 80 p. 100 de IBr (fig. 7).

Les propriétés souvent analogues du monochlorure d'iode et du bromure d'iode laissent supposer une réactivité du même type sur les halogénures d'antimoine. Cependant alors que ICl oxyde le trichlorure d'antimoine et substitue le chlore au brome de $SbBr_3$ suivant la réaction :



IBr ne réagit ni sur $SbBr_3$ ni sur $SbCl_3$. Cette propriété des réactions du type $IX + MX_n$, où M est un métal et X le chlore ou le brome, est générale.

e) Étude des mixtes $SbCl_5$ — IBr. — Les mélanges de $SbCl_5$ et IBr, chauffés à 40° , sont refroidis sous courant d'azote sec. Les tempéra-

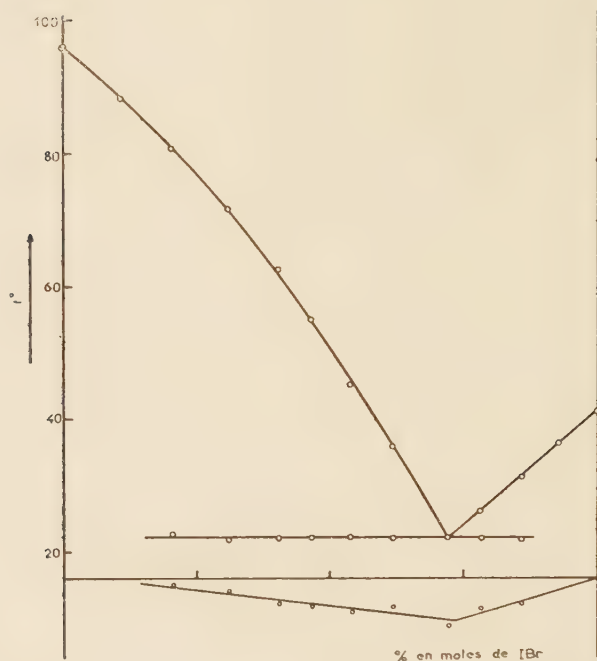


Fig. 7.

res de cristallisation commençante et finissante ne sont pas reproductibles en général et le plus souvent peu nettes. Une phase solide précipite vers 20°, pour les mélanges contenant de 10 à 75 p. 100 de bromure d'iode. Nous l'extrayons par filtration à 15°. Le composé obtenu est noir. Les prises d'essai destinées à l'analyse sont mises en solution dans l'hydrazine hydratée. Les halogènes sont dosés en milieu neutre par potentiométrie et l'antimoine déduit par différence. Exemples :

Poids de
la prise

d'essai .	91,5	Calc.	165	Calc.	146,2	Calc.	125,5	Calc.
I . . .	21,8	22,8	41	41,35	38,8	36,7	31,7	31,5
Br . . .	14,55	14,45	25,8	26	23,5	23,1	16	19,8
Cl . . .	30,4	32	59,2	57,8	44,9	51	46,2	44
Sb . . .	24,75	22,25	39	39,8	39	35,2	31,6	30,2

Ces résultats concordent avec la formule $\text{IBr}, \text{SbCl}_5$ (calculés). La seule hypothèse satisfaisant à la fois l'analyse chimique et les aberrations de l'analyse thermique est celle d'une réaction équilibrée :



Le composé n'est pas recristallisable dans le tétrachlorure de carbone. La cryoscopie dans le trichlorure d'antimoine montre que le corps est monomère. Voici les nombres :

m	ΔT	M
1,598	0060	490
3,7	1035	505
3,83	1040	504

Une confirmation de la réaction (1) est donnée par la variation de la conductivité d'une solution de bromure d'iode dans le trichlorure d'antimoine fondu. Elle s'élève par addition de SbCl_5 , passe par un maximum très aplati correspondant aux proportions équimoléculaires des agents réactionnels puis décroît linéairement.

La combinaison $\text{SbCl}_5, \text{IBr}$ peut satisfaire soit à la coordinence 4, soit à la coordinence 6, les deux formules possibles étant $(\text{SbCl}_4)(\text{IBrCl})$ et (SbCl_5Br) (I). Nous avons envisagé de résoudre cette question par cryoscopie dans l'eutectique $\text{SbCl}_3 - \text{IBr}$ susceptible de contenir un ion commun. Les abaissements cryoscopiques des solutions contenant 1 g de $\text{SbCl}_5, \text{IBr}$ pour 100 g de SbCl_3 sont différents de 001 environ suivant que l'on a affaire à une forme ou l'autre. La température de l'eutectique considéré comme solvant étant déterminée avec une précision à peine supérieure à cet écart, il nous est difficile de conclure.

CHAPITRE IV

Systèmes aux halogénures d'hydrogène.

Klemenc et Kohl, en 1927 (13), ont mis en évidence, dans un domaine de température donné, l'existence d'un composé H_2BrCl . Ils opéraient par mesure de tensions de vapeur. Ce travail nous a incité à entreprendre l'étude des réactions entre HCl et HI d'une part, HBr et HI , d'autre part, notre but étant l'étude du ternaire $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$, en vue d'obtenir des halogénures mixtes d'hydrogène. Une telle combinaison serait en solution aqueuse l'acide dont les sels de Cs, Rb, K, NH_4 ont déjà fait l'objet de préparations.

L'analyse thermique des systèmes $\text{HCl} - \text{HI}$ et $\text{HBr} - \text{HI}$ pose un

premier problème : la détermination des masses des corps mis en présence. Nous avons le choix entre la très classique méthode volumétrique de Baume (14) reprise par W. Graff (15) et la méthode par pesée hydrostatique de Varga (16). Les deux méthodes mettent en jeu un appareillage compliqué et fragile. Nous avons opté pour une troisième qui consiste à mesurer les volumes des liquides à température donnée.

A cet effet, nous avons construit et gradué un tube dans lequel nous condensons les gaz étudiés. Ce tube est placé dans une enceinte à température constante, nous lisons le volume d'halogénure d'hydrogène liquide qu'il contient. La densité des trois halogénures mis en jeu étant parfaitement connue en fonction de la température, la masse s'en déduit.

Les gaz sont ensuite introduits dans le tube à réaction. L'analyse thermique du mélange terminée, on recueille toujours quantitativement les hydracides dans des solutions de soude et effectue une vérification des pourcentages par dosage de Cl, Br et I. Les résultats furent toujours satisfaisants et les écarts inférieurs à 1 p. 100. A titre indicatif, en voici quelques-uns :

	Volume (ml)	Tempé- rature	Calc.	Dosage
HCl	3,8	— 90°	4,58	4,60 g p. 100
	3,0	— 90°	3,61	3,56 »
HCl — HI .	3,6	— 85°		
	2,6	— 37°	32,9	33,3 mol. HI p. 100
HBr — HI . .	6	— 67°		
	7	— 36°	51	51,5 mol. HI p. 100

Chaque composition pondérale d'un mélange est donc déterminée par deux méthodes différentes.

Les températures sont repérées par un couple cuivre-constantan. Étaloné entre 0° et — 200° pour l'étude du système HCl — HI, la lecture est faite à 0°4 près, ce qui correspond à un écart de 1 mm sur l'échelle graduée. Étaloné entre 0° et — 120° pour l'étude du système HBr — HI, la lecture est faite pratiquement à 0°2.

Préparation des halogénures d'hydrogène. — HCl est obtenu en faisant tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique à 66° Baumé sur de l'acide chlorhydrique baignant du chlorure de sodium. Le chlorure d'hydrogène ainsi formé traverse un barboteur à acide sulfurique et deux colonnes de chlorure de calcium.

HBr est préparé par action du phosphore rouge humide sur le brome. Un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant contient une solution de brome et de phosphore rouge dans le tétrachlorure de carbone. Quelques millilitres d'eau sont ajoutés. A froid la formation de HBr est faible, mais le dégagement devient abondant à 60°. HBr ainsi obtenu

passer sur plusieurs colonnes à P_2O_5 et sur une colonne contenant de la laine de verre et de la porcelaine pilée pour arrêter les vésicules de tétrachlorure de carbone ⁽¹⁾.

HI est préparé par un procédé analogue.

Deux ou trois distillations fractionnées purifient les gaz HCl — HBr — HI que l'on introduit dans le tube laboratoire contenant un agitateur et le couple thermoélectrique. Ce tube laboratoire entouré de plusieurs enceintes, dont une partiellement vidée, est refroidi dans l'azote liquide.

Le schéma n° 8 figure dans le montage.

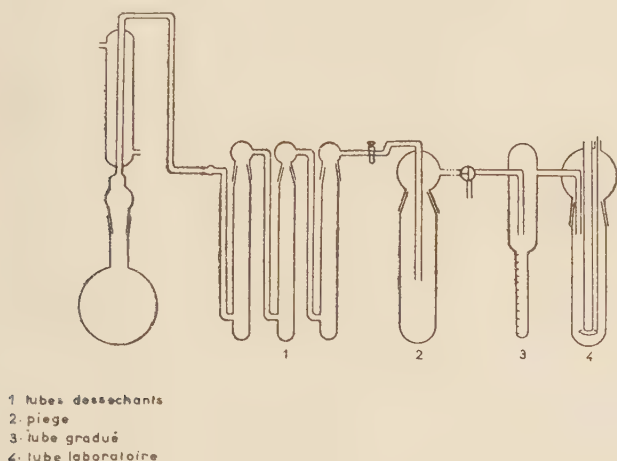


Fig. 8.

Les densités des halogénures d'hydrogène sont fournies par Landolt (17) :

$$\begin{aligned} d_{HCl} &= 1,187 (1 + 0,00268 (T_0 - T)) & T_0 &= -85^{\circ}8 \\ d_{HBr} &= 2,157 (1 + 0,0041 (T_0 - T)) & T_0 &= -68^{\circ}7 \\ d_{HI} &= 2,779 (1 + 0,0043 (T_0 - T)) & T_0 &= -35^{\circ}7 \end{aligned}$$

Les points de fusion que nous avons obtenus sont en accord avec les déterminations récentes :

$$\begin{aligned} F_{HCl} &= -112^{\circ} \pm 0^{\circ}5 \\ F_{HBr} &= -87^{\circ} \pm 0^{\circ}5 \\ F_{HI} &= -56^{\circ} \pm 0^{\circ}5 \end{aligned}$$

(1) Méthode couramment utilisée au laboratoire.

Système HCl — HI. — Afin de repérer les températures de cristallisation avec le plus de certitude possible, chaque expérience comporte plusieurs refroidissements et réchauffements, les vitesses de chacun d'eux étant variables d'une mesure à l'autre, de $0^{\circ}4$ à 1° par minute. Le liquidus du système comporte deux branches de courbe pratiquement rectilignes se coupant en un point eutectique pour 21 à 22 moles de HI dans

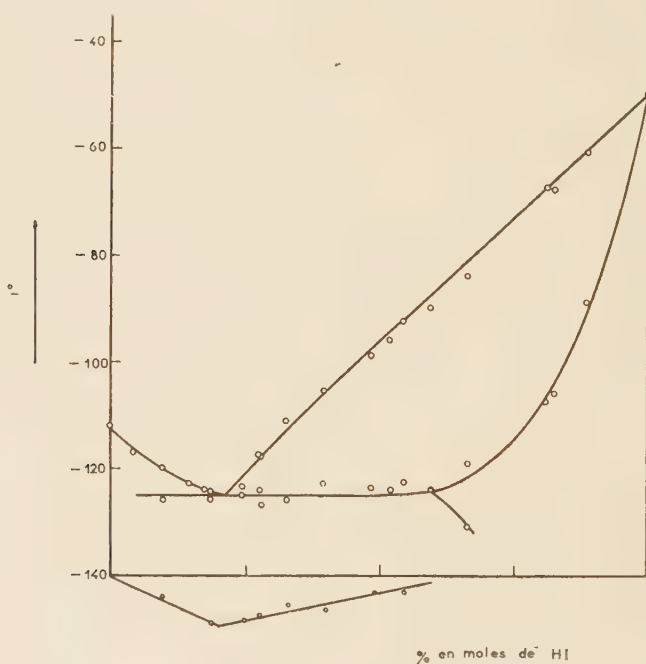


Fig. 8 bis.

100 moles du mélange, température -125° . Le palier eutectique est observé pour des compositions molaires allant de 10 à 60 HI p. 100. Une branche relative à des cristaux mixtes de HCl dans HI est observable lorsque le mélange contient plus de 60 p. 100 de HI (fig. 8 bis).

Système HBr — HI. — Son étude est effectuée dans les mêmes conditions que la précédente, avec le même appareil. Les résultats sont analogues. Le palier eutectique est observé pour des mélanges contenant de 55 à 95 moles de HBr pour 100 moles. Il est à -92° et correspond sensiblement à la composition molaire suivante : 30 p. 100 HI ;

70 p. 100 HBr. Pour un pourcentage de HBr inférieur à 55, des cristaux mixtes de HBr dans HI se forment (fig. 9).

L'analyse thermique de ces deux systèmes ne décèle l'existence d'aucun composé d'addition, contrairement au système HCl — HBr.

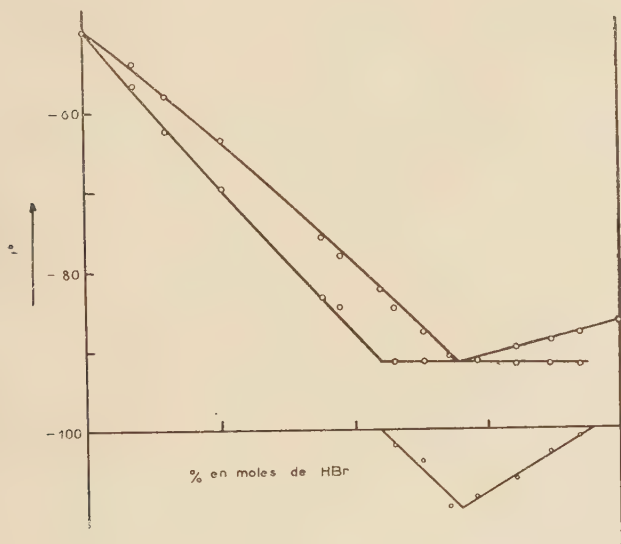


Fig. 9.

CHAPITRE V

Application de la loi de Raoult aux systèmes binaires étudiés.

La loi de Raoult ne s'applique bien qu'aux solutions dont la concentration est en général inférieure à 3 g pour 100 g de solvant et même parfois inférieure à 1 g p. 100 g. Cependant presque tous les diagrammes étudiés présentent la caractéristique commune d'avoir des liquides rectilignes. Nous pouvons donc utiliser la loi de Raoult sans restriction. Nous l'appliquons sous la forme $T = kc/M$, c étant la concentration de la solution en grammes p. 100, M la masse moléculaire.

laire du soluté, k la constante cryoscopique du solvant, donnée par les tables :

Solvant	k	Solvant	k
Br	97,1	HCl	49,8
ICl	109,8	HBr	94,1
SbBr ₃ . . .	279	HI	202,6
SbCl ₃ . . .	184		

CONSTANTE CRYOSCOPIQUE DE IBr. — La constante cryoscopique de IBr est difficile à déterminer. En effet, le bromure d'iode fond à 41° environ. A cette température un début de décomposition apparaît. La tension de vapeur étant très élevée et la vapeur étant plus riche en brome qu'en iode, le point de cristallisation mesuré au cours de deux expériences successives n'est plus le même. Cependant les diagrammes thermiques étudiés permettent le calcul approximatif de la constante cryoscopique de IBr.

Considérons les systèmes SbBr₃ — IBr et SbCl₃ — IBr. L'addition de 5 g. p. 100 de trichlorure d'antimoine abaisse le point de fusion de IBr de 3°2. L'addition de 5 g p. 100 de bromure d'antimoine l'abaisse de 3°5. Si les halogénures d'antimoine sont monomères, la constante cryoscopique de IBr qu'on en déduit est respectivement 150 et 135. Un calcul analogue concernant les systèmes ICl₃ — IBr et ICl — IBr donne $k_{IBr} = 160$ et 156, si ICl₃ est dissocié totalement et si ICl est dimère. Ces deux hypothèses sont très vraisemblables ; ICl₃ est en effet dissocié en deux ions dans la quasi-totalité des solvants usuels ; ICl est sous la forme I₂Cl₂ dans le brome.

La constante cryoscopique de IBr est donc voisine de 150. Une détermination plus précise nous a semblé aléatoire.

HALOGÉNURES D'HYDROGÈNE. — Le poids moléculaire de HCl dans HI liquide correspond à la formule H₂Cl₂ ; celui de HBr dans le même solvant et celui de HI dans HBr correspondent à une association voisine de 4 et 6 molécules respectivement. Dans les calculs précédents, nous n'avons pas tenu compte de la formation de cristaux mixtes en cours de cristallisation ; ces calculs sont cependant valables en première approximation.

CONCLUSION

Le chlorure d'iode réagit sur un bromure métallique pour donner le chlorure correspondant et du bromure d'iode. Il réagit aussi, mais très lentement sur le brome suivant la réaction équilibrée :



Les chloroiodures d'antimoine sont préparés à partir des chlorures III et V de ce même élément.

Un chlorobromoiodure d'antimoine analogue au trihalogénure de phosphore préparé par Fialkov (9) est mis en évidence à partir des mélanges de IBr et SbCl_3 .

Cependant, nous n'avons pas obtenu les résultats escomptés, les diagrammes d'analyse thermique ne révélant pas de combinaison entre l'iode, le brome et le chlore. Un tel composé, vraisemblablement instable a plus de chances d'être mis en évidence par des méthodes moins directes, notamment l'étude en solution non aqueuse des halogénures d'iode et d'hydrogène.

DEUXIÈME PARTIE

Dans cette partie, nous traiterons exclusivement des réactions en solution.

Après avoir, dans un premier chapitre, étudié les anomalies de conductibilité des divers halogénures métalliques, du bromure d'iode et des chlorures d'iode, nous étudierons successivement les systèmes $\text{ICl}_3 - \text{HBr}$; $\text{ICl}_3 - \text{Br}_2$; $\text{ICl}_3 - \text{IBr}$; $\text{ICl} - \text{MBr}_n$ et $\text{ICl}_3 - \text{MBr}_n$.

Trois méthodes de mesure nous permettent de mettre en évidence les réactions : l'abaissement cryoscopique, l'absorption lumineuse en fonction de la longueur d'onde et la conductibilité électrique des solutions. Cette dernière méthode mérite un rappel sommaire.

La théorie de Debye-Hückel a servi de base à Onsager pour le calcul de la conductibilité équivalente d'une solution en fonction de la conductibilité équivalente limite, de la constante diélectrique, de la viscosité et de la température T du solvant. Dans le cas particulier d'un sel formé de deux ions univalents dont les dimensions sont indépendantes du solvant :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82,4}{(\epsilon T)^{1/2} \cdot \eta} + \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} \Lambda_0 \right] \sqrt{c}.$$

Cette expression n'est valable que si l'électrolyte est fortement dissocié. Elle s'applique donc bien dans un domaine de concentration ne dépassant pas 0,01 mole par litre. Si l'électrolyte est insuffisamment dissocié, la pente de la droite d'équation $\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{c}$ est plus forte que ne l'indique le coefficient α . Le calcul de la conductibilité équivalente Λ_0 est alors plus compliqué. Fuoss écrit (18) :

$$\Lambda = \gamma(\Lambda_0 - \alpha \sqrt{c}),$$

γ étant le rapport des ions libres à la concentration.

Shedlovsky propose d'autre part :

$$\Lambda = \theta \Lambda_0 - \alpha \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \sqrt{\epsilon \theta};$$

θ étant le coefficient de dissociation.

Dans ces deux dernières méthodes l'introduction de fonctions auxiliaires simplifie le calcul de γ .

La loi de Stokes est applicable au déplacement d'un ion de grosseur donnée dans un solvant, la vitesse des ions étant généralement faible. Il est donc possible de calculer le rayon, si l'on connaît la conductibilité équivalente de l'ion. En effet, dans un champ électrique E , un ion de charge e et de valence z prend un mouvement accéléré, vite freiné par la résistance du solvant. Soit v la vitesse atteinte :

$$\begin{aligned} E \cdot z \cdot e &= R \cdot v \\ E \cdot z \cdot e &= 6 \pi \eta r v \\ r &= E \cdot z \cdot e / 6 \pi \eta v. \end{aligned}$$

Soit Λ_0 la conductibilité équivalente à dilution infinie, Λ_a et Λ_c les contributions respectives de l'anion et du cation :

$$v_a = \Lambda_a E / F; \quad F = I \text{ Faraday}$$

donc :

$$r_a = F \cdot E \cdot e / 6 \pi \eta \Lambda_a.$$

De ce rayon on déduit facilement la solvation.

Un tel calcul exige la détermination précise de la conductibilité de l'ion considéré. Nous n'avons pas suffisamment de mesures pour déterminer avec sûreté la contribution d'un ion donné à la conductibilité équivalente expérimentale d'un composé. Nous ne donnerons qu'un aperçu qualitatif de la solvation des ions dans nos expériences.

CHAPITRE PREMIER

1^o Choix des solvants. — Le choix d'un solvant pour notre travail suppose un compromis entre plusieurs exigences : résistance à l'halogénéation et à la solvolysse, hydratation lente par la vapeur d'eau atmosphérique. De plus une constante diélectrique élevée et une faible viscosité sont nécessaires pour l'étude de la conductibilité des solutions. Nous avons utilisé l'acide acétique, le nitrobenzène, l'acétonitrile et l'alcool méthylique, qui conviennent.

L'acide acétique R.P. pour analyses, additionné d'anhydride, est distillé deux fois pour éliminer les dernières traces d'eau.

Le nitrobenzène préalablement lavé à l'acide sulfurique normal puis à l'eau est distillé sur du chlorure de calcium.

L'alcool méthylique est distillé sur du calcium, l'acétonitrile sur P_2O_5 . Voici les caractères utiles de ces quatre solvants et de l'eau.

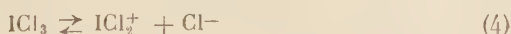
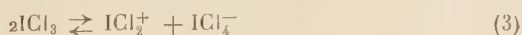
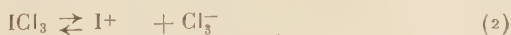
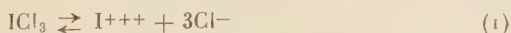
TABLEAU I

Solvant	F°	E°	$d_{20/4}$	Λ (25°)	ε (25°)	η (poises) (25°)	α_{Onsager} (25°)
CH_3COOH .	16,7	118,1	1,049	$0,5-0,8 \cdot 10^{-8}$	6	0,01155	$10,83 \Lambda_0 + 167,75$
$C_6H_5NO_2$.	5,7	210	1,203	$1,2 \cdot 10^{-8}$	34,99	0,0183	$0,80 \Lambda_0 + 44,7$
CH_3OH .	— 97,7	64,7	0,792	$3 \cdot 10^{-7}$	33	0,00555	$0,845 \Lambda_0 + 150$
CH_3CN .	— 41	81,6	0,783	$5-9 \cdot 10^{-8}$	36,7	0,00344	$0,719 \Lambda_0 + 229$
H_2O .	0	100	.	$4 \cdot 10^{-8}$ (18°)	78,54	0,008937	$0,226 \Lambda_0 + 59,8$

2° Méthodes de dosage. — Les résultats des dosages courants — Cl, Br, I — sont corrects pour nos produits dissous dans CH_3COOH , CH_3CN et CH_3OH qui sont miscibles à l'eau. Une cause d'erreur provenant de la non-miscibilité du nitrobenzène dans l'eau est éliminée en étendant les solutions à doser dans une grande quantité d'eau.

3° Solutions dans l'acide acétique. — Les mesures de conductibilité des solutions de bromure d'iode et de chlorure d'iode dans CH_3COOH sont faites dans une cellule à électrodes de platine poli. Les courbes représentant la fonction $\Lambda = f(\sqrt{c})$ sont de deux types, distinguant IBr, ICl, HCl de HBr et ICl_3 . Les trois premières sont du type Arrhénius-Walden, l'ionisation croissant lorsque la concentration tend vers 0. Les deux dernières présentent un minimum pour des valeurs de la concentration respectivement égales à 0,022 et 0,05 mole par litre.

Le trichlorure d'iode en solution dans l'acide acétique est dissocié. De tous les équilibres possibles proposés (19 à 24) :



les deux derniers retiennent notre attention. L'ion ICl_4^- , réaction 3, est suggéré par l'existence des composés du type ICl_4H . Il est d'autre part mis en évidence par les mesures de conductibilité de ICl_3 liquide (24). Cependant ICl_3 a un poids moléculaire de 117 dans CH_3COOH , ce qui

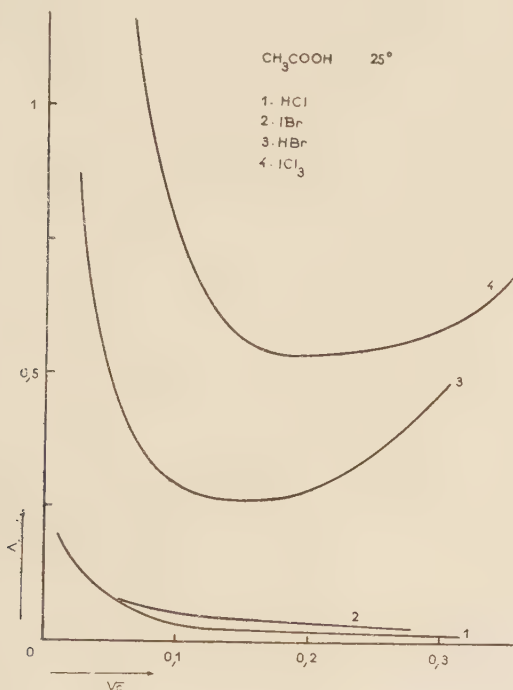


Fig. 10 bis.

4° Solutions dans le nitrobenzène. — Les courbes $\Lambda = f(\sqrt{c})$ pour $0,02 \leq \sqrt{c} \leq 0,2$ sont de trois types :

a) normales (loi de Walden) : ICl et ICl_3 ;

b) manifestant un minimum anguleux : PCl_5 ;

c) manifestant un minimum et un maximum anguleux : $\text{AlCl}_3 - \text{AlBr}_3$. La figure 11 les représente. Le tableau III indique les valeurs de α et de Λ_0 .

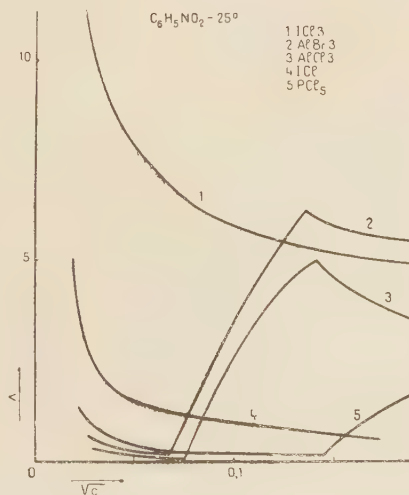


Fig. 11.

TABLEAU III

	Λ_0	α	α_p
ICl_3	25	65	620
ICl	16	57	750
PCl_5	3	46,3	83
AlBr_3	1,5	46,1	54
AlCl_3	1,0	45,5	33

La croissance de la conductibilité équivalente lorsque la concentration des solutions est supérieure à celle correspondant au minimum peut être attribuée à deux phénomènes :

a) Variation de la polymérisation des molécules ou des ions du sel dissous.

b) Variation de la solvation des ions.

Les mesures cryoscopiques dans le nitrobenzène peuvent éventuellement préciser la validité de la première des hypothèses. Elles montrent que AlBr_3 et AlCl_3 sont associés. Les ions forment donc des agrégats contenant beaucoup de molécules. Chacune de ces particules a une charge élevée qui tend à accroître la mobilité. En effet, cette charge est proportionnelle au volume tandis que la résistance au déplacement est proportionnelle au rayon de l'ion. En général, l'association croît avec la concentration, donc, à très grande dilution, la conductibilité équivalente s'élève puis décroît lorsque la concentration atteint une valeur critique.

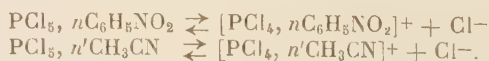
Les solutions de AlCl_3 dans l'acétonitrile se distinguent des solutions dans le nitrobenzène. En effet, la conductibilité équivalente des premières croît à partir de 0,0004 mole par litre et passe par un maximum très applati quand la concentration atteint 0,0185 mole par litre. Elle est donc du type décrit par la théorie des ions associés.

Par contre, la conductibilité équivalente de AlCl_3 dans le nitrobenzène décroît d'abord, puis croît lorsque la concentration atteint 0,0061 mole par litre. D'autre part, les ions ou les molécules de AlCl_3 sont d'autant plus associés dans le nitrobenzène que la dilution est grande, ce qui est contradictoire avec une croissance de la conductibilité équivalente. La théorie des « micelles ioniques » est donc insuffisante pour expliquer le phénomène.

Cette hypothèse n'est pas valable pour les solutions de PCl_5 , ce dernier étant totalement dissocié suivant la réaction (fig. 12) :



ou plus vraisemblablement :



La conductibilité équivalente des solutions de PCl_5 dans le nitrobenzène ou dans l'acétonitrile s'élève et le minimum se déplace vers les faibles concentrations lorsque la température croît. Dans le nitrobenzène, ce minimum correspond respectivement à des concentrations de 0,0205 et 0,0195 mole par litre pour 25° et 45°. Dans l'acétonitrile, il correspond à 0,027, 0,025 et 0,012 mole par litre pour 0°, 25°, 45°. Ces faits s'accordent avec une diminution brusque de la solvation lorsque la concentration atteint la valeur critique. En effet un ion très solvaté

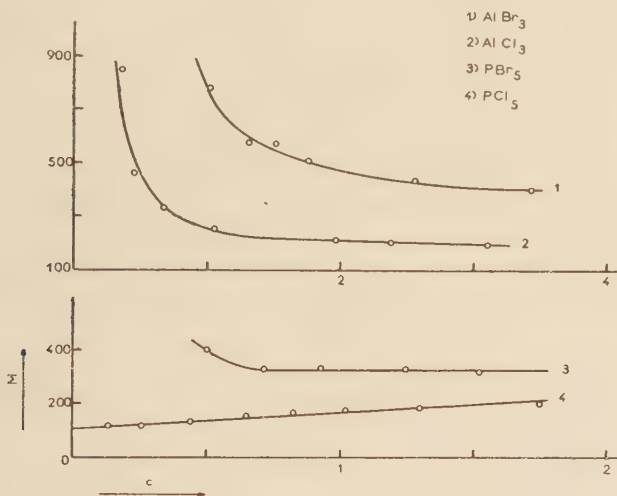


Fig. 12.

est d'autant plus stable que le milieu est dilué et la température basse. Il se décompose en plusieurs ions moins solvatés ou libres lorsque la concentration ou la température croît.

Les deux hypothèses admises peuvent expliquer les caractères particuliers de la conductibilité des halogénures considérés, dans l'acétonitrile et le nitrobenzène. La conductibilité des solutions de AlCl_3 dans ces solvants est due principalement à l'association des ions; celle des halogénures de phosphore est due à une variation de la solvation en fonction de la concentration. La connaissance du nombre exact de molécules du solvant liées à l'ion permettrait de déterminer quantitativement cet effet.

5° Solutions dans l'acétonitrile. — La plupart des résultats sont mentionnés au paragraphe précédent. Les solutions de monochlorure

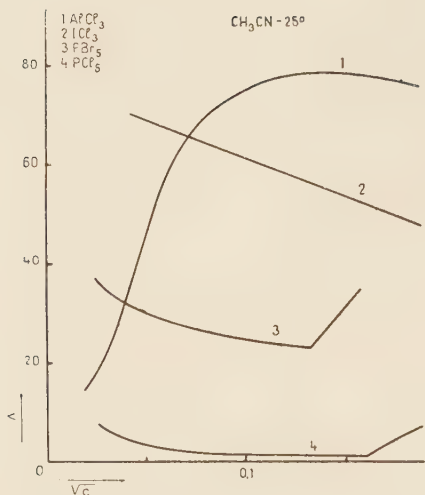
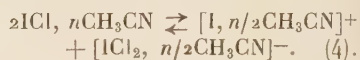


Fig. 13.

d'iode et de bromure d'iode sont instables; l'augmentation de la conductibilité avec le temps est due à l'instabilité du complexe solvaté ICl , $n\text{CH}_3\text{CN}$ ou IBr , $n'\text{CH}_3\text{CN}$ qui s'ionise plus ou moins lentement selon le schéma :



La conductibilité équivalente de ICl_3 décroît de façon sensiblement linéaire lorsque la concentration croît (fig. 13).

6° Solutions dans l'alcool méthylique. — Dans ce solvant associé, la conductibilité équivalente des solutions de

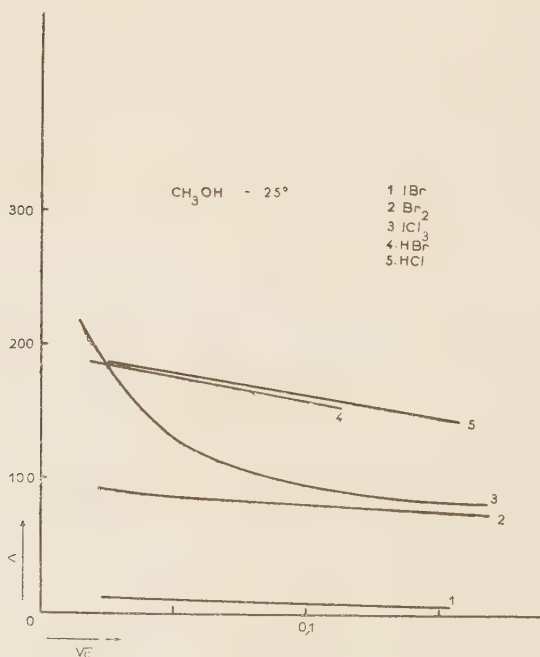


Fig. 14.

HBr, HCl, Br₂ et IBr varie presque linéairement en fonction de la racine carrée de la concentration (fig. 14). Ce n'est pas le cas pour les solutions de ICl et ICl₃. En outre, la forte valeur de la pente à l'origine pour cette dernière solution est vraisemblablement due à la dissociation en milieu dilué de l'ion ICl₂⁺ :



En ce cas la loi de Debye-Onsager n'est pas applicable sous la forme simple que nous avons utilisée.

Le tableau IV donne les valeurs de Λ_0 , α et α_p .

TABLEAU IV

	Λ_0	α_{Onsager}	α_p
Br ₂	98	233	240
HBr	197	320	370
HCl	200	320	360
IBr	15	162	150
ICl	60	200	1160
ICl ₃	270	380	3380

La concordance des valeurs expérimentales et théoriques de α est remarquable pour les quatre premiers exemples. Les solutés sont dissociés en deux ions univalents libres. Les solutions dans le nitrobenzène et dans l'acétonitrile d'halogénures d'iode, d'aluminium, et de phosphore ne suivent pas toutes la loi d'Arrhénius-Walden et ne vérifient jamais la formule d'Onsager en raison de la solvation des ions. Les solutions acétiques s'en écartent encore plus nettement.

CHAPITRE II

Réactions entre ICl₃ et HBr dans l'acide acétique ⁽¹⁾.

La conductibilité d'une solution acétique de trichlorure d'iode varie d'une manière continue par addition d'une solution acétique de HBr. Une succession de minimum et de maximum se manifeste. Chacune de ces particularités correspond à une proportion moléculaire très sensiblement fixe des deux réactifs. La concentration de ICl₃ varie, d'une

(¹) Une note a été publiée sur les paragraphes 4 et 5 du chapitre premier de la deuxième partie. Maxime GRAULIER, *C. R.*, 247, 2139.

série de mesures à une autre de $1,75 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ mole par litre, celle de HBr est 1 mole par litre. Température de 25° à 50° (fig. 15).

Les minimum et maximum de résistivité correspondent très respectivement à l'addition de 0,5 ; 1 ; 2 ; 2,5 et 3 moles HBr pour 1 mole de ICl_3 . Ils sont corrélatifs d'une mise en liberté de HCl qui est manifestée en le précipitant comme chlorure de plomb. Ces faits s'accordent en faveur

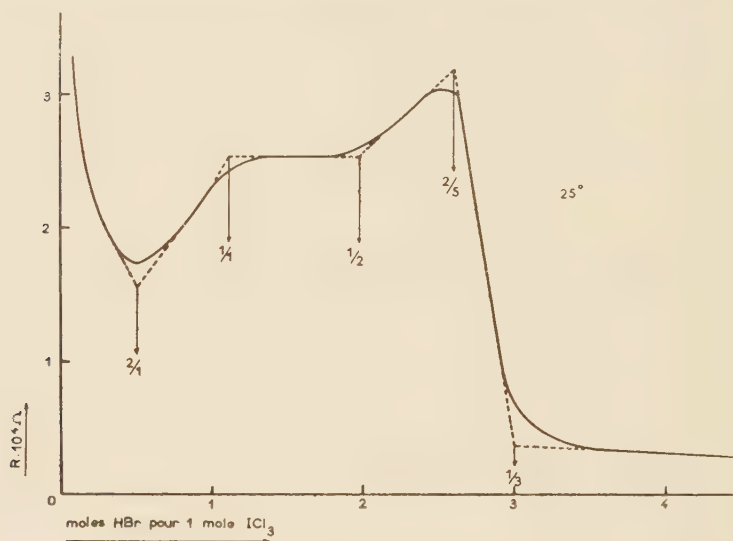


Fig. 15.

d'une substitution progressive du chlore par le brome, avec passage par quatre composés trihalogénés : $\text{ICl}_{2,5}\text{Br}_{0,5}$ — ICl_2Br — IClBr_2 — $\text{ICl}_{0,5}\text{Br}_{2,5}$ suivant une réaction totale du type :



Au cours de la précipitation du chlorure de plomb, la conductivité reste à peu près fixe tout d'abord, puis elle s'abaisse brusquement pour se fixer à une valeur très différente de celle obtenue sans effectuer la précipitation. Cette dernière valeur correspond sensiblement à la somme des conductivités des corps formés par dédoublement du complexe. En effet, soit C_1 la conductivité du complexe, C_2 celle de HCl libéré, C celle du mélange représenté par un point particulier de la courbe $C = f(\text{HBr})$: $C = C_1 + C_2$. La connaissance de C et C_2 permet

le calcul de C_1 . La valeur ainsi trouvée est environ 10 à 20 fois plus élevée que la conductivité de la solution après précipitation de HCl.

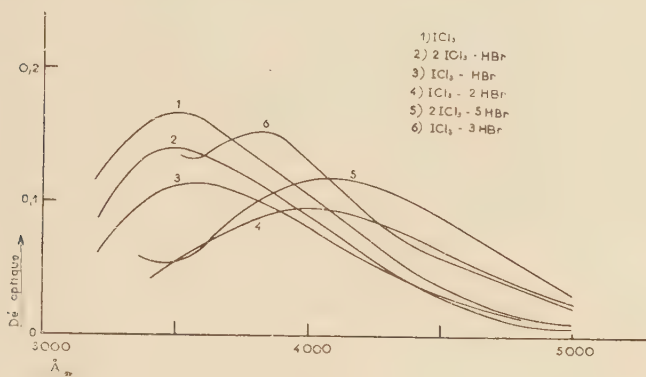


Fig. 16.

Considérons par exemple la réaction :



Pour une cellule donnée :

$$C_{\text{total}} = 6,175 \cdot 10^{-5} \text{ mho}$$

$$C_{\text{HCl}} = 0,465 \cdot 10^{-5} \text{ mho}$$

donc :

$$C_{\text{IClBr}_2} = 5,71 \cdot 10^{-5} \text{ mho},$$

alors que C_{IClBr_2} , après précipitation de PbCl_2 , est égal à $0,26 \cdot 10^{-5} \text{ mho}$, conductivité approximativement égale à la somme des conductivités de ICl et Br_2 , aux mêmes concentrations. Nous préciserons cette dissociation dans les paragraphes suivants :

La présence en solution de chlorure d'hydrogène semble nécessaire à la formation du complexe trihalogéné. Les composés mis en évidence entre les éléments I, Cl, Br sont donc très peu stables et ne peuvent être individualisés que dans des conditions très particulières.

La cryoscopie des solutions correspondant aux minimum et maximum de résistivité confirme ces réactions. Le poids moléculaire trouvé est égal en effet à celui du composé trihalogéné respectif, correction faite pour le chlorure d'hydrogène présent. La cryoscopie montre de plus que ICl_3 est monomère dissocié complètement. HCl , monomère non dissocié se distingue de HBr dimère avec dissociation partielle (fig. 17).

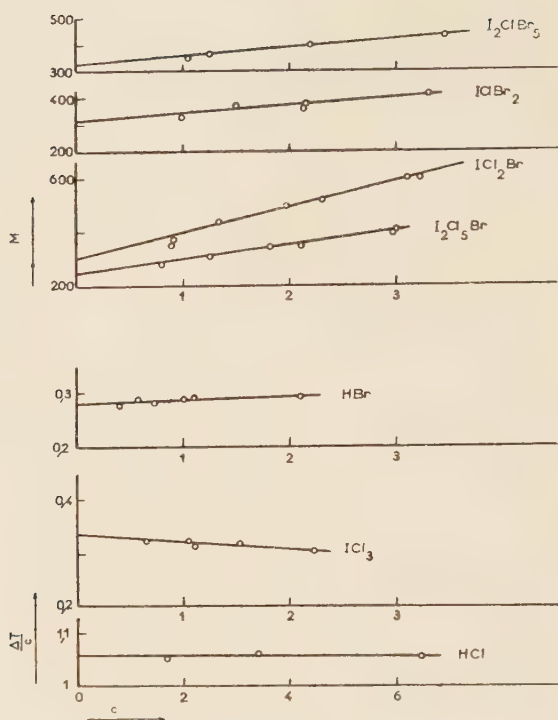


Fig. 17.

Les composés trihalogénés sont monomères.

Le tableau V donne les masses moléculaires expérimentales des divers composés.

TABLEAU V

	$M_{\text{théorique}}$	$M_{\text{trouvée}}$
ICl_3	233	117
HCl	36,5	37
HBr	81	140
$\text{ICl}_{2,5}\text{Br}_{0,5}$	255	250
ICl_2Br	278	310
IClBr_2	322	300
$\text{ICl}_{0,5}\text{Br}_{2,5}$	345	310

La spectroscopie a déterminé la densité optique des mixtes préparés par mélange de ICl_3 et HBr , à volume total constant, en solution équi-

moléculaire de 10^{-3} à $4 \cdot 10^{-3}$ mole par litre. La longueur d'onde varie de $3\,000 \text{ \AA}$ à $5\,000 \text{ \AA}$.

Dans les conditions considérées, l'absorption suit la loi de Beer. Les courbes obtenues impliquent des réactions entre ICl_3 et HBr . En effet, les diverses courbes qui traduisent respectivement la variation de la densité optique d'une solution mixte donnée en fonction de la longueur d'onde n'ont pas de point commun (fig. 16). De plus la variation de la densité optique pour une longueur d'onde donnée n'est pas linéaire entre ICl_3 et HBr .

Une étude préalable a déterminé l'absorption des solutions acétiques de ICl , IBr , Br_2 , $\text{IBr} + \text{Br}_2$, HBr et ICl_3 . Les coefficients d'absorption sont consignés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

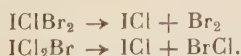
	$\lambda(\text{\AA})$	a
ICl	3 620	136
	3 620	138 Biblio. 27)
IBr	4 220	312
Br_2	3 960	190
$\text{IBr} + \text{Br}_2$	4 020	482
HBr	3 900	3
	4 700	3
ICl_3	3 500	167

Pour certaines solutions mixtes $\text{ICl}_3 - \text{HBr}$, l'absorption peut être calculée par additivité, ce qui implique une dissociation des complexes correspondants. Ainsi les solutions de IClBr_2 se comportent comme un mélange de ICl et Br_2 . De même les solutions de ICl_2Br ne se distinguent pas du mélange $\text{ICl} + \text{BrCl}$. Le monochlorure d'iode, ainsi détecté, ne préexistait pas dans les solutions. En effet, nos mesures de conductibilité montrent que ICl_3 réagit individuellement sur HBr et non pas comme un mélange $\text{ICl} + \text{Cl}_2$, qui donnerait Br_2 ou BrCl suivant les proportions des réactifs mis en jeu.

Les phénomènes observés au cours de cette étude s'interprètent convenablement comme suit :

— Les solutions acétiques de ICl_3 et HBr réagissent avec formation de quatre composés iode, chlore, brome de stabilité faible : $\text{ICl}_{2,5}\text{Br}_{0,5} - \text{ICl}_2\text{Br} - \text{IClBr}_2 - \text{ICl}_{0,5}\text{Br}_{2,5}$.

— Tous sont dissociés en leurs constituants simples, totalement pour IClBr_2 et ICl_2Br :



(¹) Une note a été publiée sur ce chapitre. A. CHRÉTIEN et M. GRAULIER, *C. R.*, 246, 3461.

CHAPITRE III

Réaction entre ICl_3 et IBr .

La résistivité d'une solution acétique de trichlorure d'iode s'abaisse par addition d'une solution acétique de bromure d'iode (fig. 18). Elle passe successivement par un minimum correspondant à l'addition de 0,5 mole de réactif pour 1 mole de ICl_3 , et par un maximum correspondant aux proportions équimoléculaires des corps réagissants. La

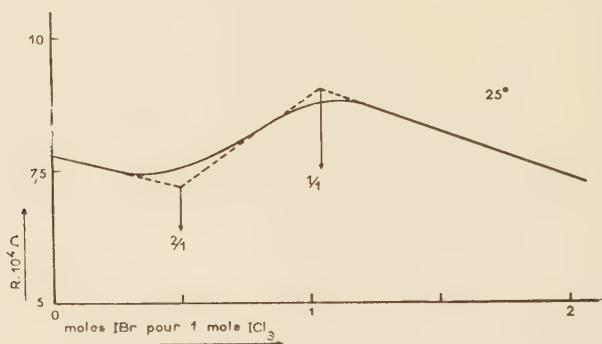


Fig. 18.

conductivité des mixtes ainsi obtenus est très voisine de la conductibilité de la solution initiale de ICl_3 , beaucoup plus faible que la conductivité des ternaires mentionnés au chapitre précédent. Elle indique la formation de monochlorure d'iode et de chlorure de brome.

Les courbes d'absorption en fonction de la longueur d'onde, à concentration moléculaire constante, sont superposables aux courbes du système $\text{ICl}_3 - \text{HBr}$, déduction faite de l'absorption d'une molécule de ICl . Elles confirment la réaction suivante :



Les mêmes résultats sont obtenus lorsque ICl_3 et IBr réagissent en solution dans l'acétonitrile à 0° ou 25°.

Cette étude montre la nécessité d'utiliser plusieurs méthodes physiques pour analyser les réactions envisagées. En effet, les courbes

d'absorption des mélanges $\text{ICl}_3 - \text{IBr}$ laissent supposer que ces deux composés réagissent de la même manière que ICl_3 et HBr . Les mesures conductimétriques et cryoscopiques contredisent ce point de vue. De la même façon, la seule étude de l'absorption des mixtes $\text{ICl}_3 - \text{HBr}$ ne nous conduirait qu'à des conclusions négatives quant à l'existence des complexes trihalogénés. Lorsque les réactifs mis en jeu sont susceptibles de réagir pour donner successivement ou simultanément plusieurs composés, il est indispensable d'utiliser, pour le contrôle des réactions, plusieurs méthodes d'analyse mettant en jeu des propriétés physiques des solutions aussi différentes que possible.

CHAPITRE IV

Réaction entre ICl_3 et Br_2 .

La conductivité d'une solution acétique de trichlorure d'iode s'abaisse par addition d'une solution de brome. Elle passe par un minimum très aplati lorsque la concentration moléculaire du brome est égale à celle du trichlorure d'iode (fig. 19).

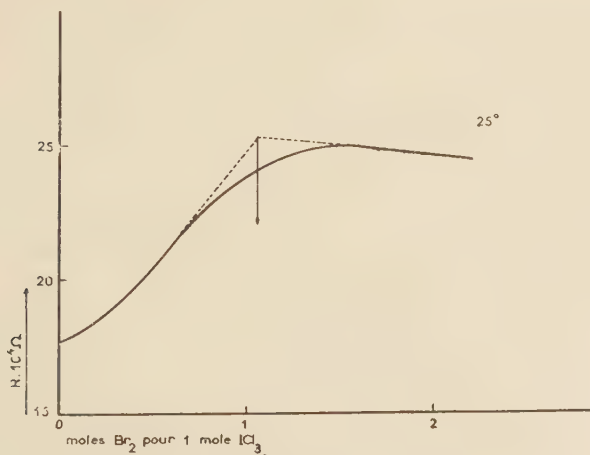


Fig. 19.

Les mêmes constatations s'appliquent à l'étude du système dans l'acétonitrile à 0° . Toutefois la conductivité s'élève d'abord dans ce solvant, pour passer par un maximum correspondant aux proportions moléculaires suivantes : 20 p. 100 brome, 80 p. 100 ICl_3 .

L'absorption des mixtes de deux solutions équimoléculaires de ICl_3 et de brome, entre 3 000 et 5 000 $\text{\AA}$ suit la loi de Beer. Les courbes la représentant en fonction de la longueur d'onde passent par un point commun ($\lambda = 3800 \text{ \AA}$; $a = 1/45$). Pour une longueur d'onde donnée, la variation de l'absorption n'est pas linéaire entre ICl_3 et le brome. L'écart de la mesure avec le coefficient d'absorption théoriquement calculé est maximum pour des concentrations moléculaires égales des deux réactifs (fig. 20). L'absorption du mélange est égale à la somme des

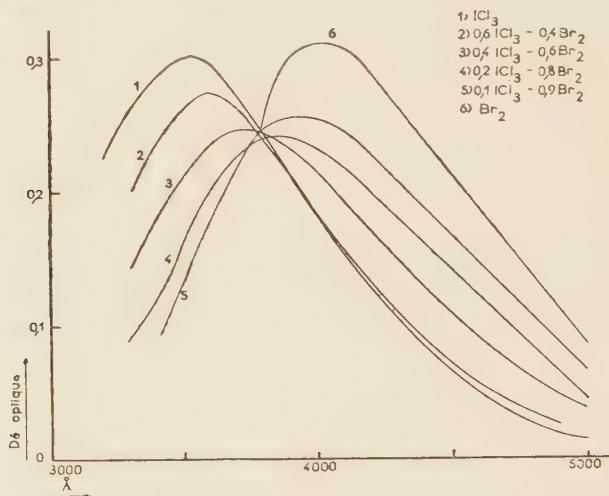


Fig. 20 (1).

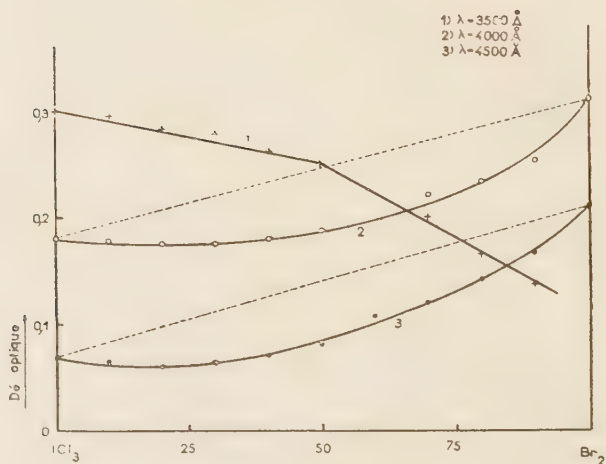
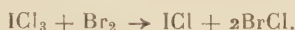


Fig. 20 (2).

absorptions de ICl et de BrCl dans les proportions 1-2. Elle s'explique par la réduction du degré d'oxydation de l'iode de I^{+++} à I^{+} :



Par ailleurs, la formation de BrCl à partir de Br_2 et Cl_2 se manifeste par spectrophotométrie. Les courbes d'absorption en fonction de la longueur d'onde sont de deux types :

a) Celles des mélanges contenant de 0 à 50 p. 100 de chlore passent par un point commun, A, dont les coordonnées sont : $a = 95$; $\lambda = 3600 \text{ \AA}$. Ce point représente le maximum d'absorption d'une solution acétique de BrCl (fig. 21).

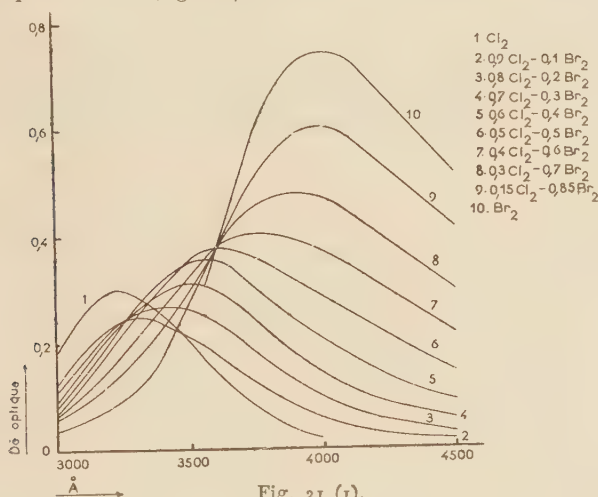


Fig. 21 (1).

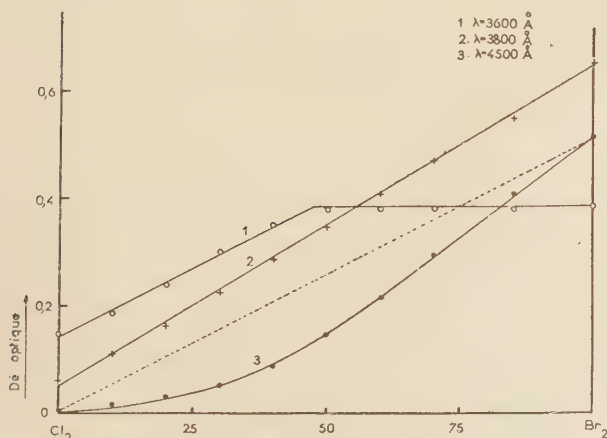


Fig. 21 (2).

b) Les autres courbes, pour les mélanges dont le titre en brome dépasse 50 moles p. 100, passent par un point commun, B : $a = 60$; $\lambda = 3250 \text{ \AA}$. L'existence de ces courbes ne passant pas par le point A, conduit à supposer qu'il existe une autre forme colorée. Cette forme pourrait être BrCl_3 .

La réaction entre brome et chlore est assez remarquable. En effet la formation de BrCl , équilibrée lorsque les réactifs sont mis en solution dans le tétrachlorure de carbone (28) (29) (30) (31) apparaît totale en milieu acétique. L'existence possible d'un autre chlorure de brome est révélée pour les mélanges riches en chlore.

Étude du système $\text{ICl} - \text{Br}_2$. — L'étude de la réaction entre ICl et le brome, mentionnée au premier chapitre de la première partie, peut être complétée par les mesures de conductibilité des solutions acétiques mixtes des deux composés. Celle d'une solution de ICl s'élève par addi-

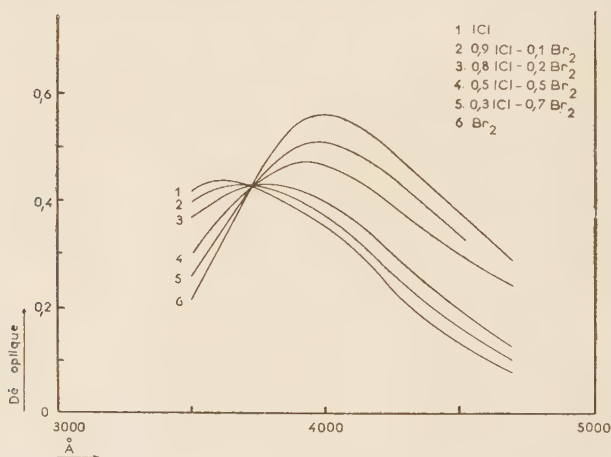


Fig. 22.

tion d'une solution de brome, la conductivité des mélanges étant égale à la somme des conductivités des composants.

De même, l'absorption de la lumière est la somme des absorptions des composants, pour une longueur d'onde donnée. Toutes les courbes $a = f(\lambda)$ passent par un point commun : $a = 129$; $\lambda = 3720 \text{ \AA}$ (fig. 22). L'absorption des mixtes est indépendante du temps. Après plusieurs semaines, les valeurs de a restent inchangées.

Aucun composé d'addition n'est mis en évidence.

CHAPITRE V

**Étude des réactions du type : $\text{ICl} + \text{MBr}_n$
ou $\text{M} = \text{Sn}, \text{Al}, \text{P}$.**

L'existence des composés chlorobromés d'étain, d'aluminium et de phosphore a donné lieu à de nombreuses publications parfois contradictoires (8) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39). Nous abordons ce problème sous l'aspect très particulier des réactions en solution non aqueuse entre le monochlorure d'iode ou le bromure d'iode et les bromures et chlorures métalliques. Notre but est en effet la recherche des polyhalogénures existant en solution dans le solvant considéré et pouvant intervenir dans le système plus complexe que nous étudierons dans le chapitre suivant : $\text{ICl}_3 + \text{MBr}_n$.

1° Halogénures mixtes d'aluminium. — La conductibilité des solutions de AlBr_3 dans le nitrobenzène diminue par addition d'une solution de ICl , et se fixe lorsque 3 moles de ICl sont ajoutées à 1 mole de AlBr_3 . Les mesures sont faites à 25° sur des solutions de concentration voisine de 0,01 mole par litre. La conductibilité finale est égale à la somme des conductivités de AlCl_3 et IBr . Aucun intermédiaire chlorobromé de l'aluminium n'est mis en évidence. Deux composés AlBr_2Cl et AlBrCl_2 furent préparés par Corbett et Gregory (32) et Young et Elmore (33) qui font respectivement réagir HCl et COCl_2 sur AlBr_3 .

2° Halogénures mixtes d'étain. — B. Trumpy (37) publie, en 1930, l'étude par spectroscopie Raman du système $\text{SnCl}_4 - \text{SnBr}_4$. Il met en évidence et établit la structure moléculaire de trois halogénures mixtes d'étain : SnBr_2Cl_2 , SnBrCl_3 , SnBr_3Cl . Ces résultats sont confirmés par Fabelinski (35), en 1940, puis par Mlle Delwaulle (34).

La conductivité d'une solution acétique de SnBr_4 croît par addition d'une solution de ICl . Elle passe par un maximum très aplati pour les proportions molaires : 2ICl , SnBr_4 et décroît ensuite jusqu'à un minimum aigu correspondant à la substitution totale du chlore au brome (fig. 23) :



Le maximum de conductivité correspond approximativement à la réaction :



L'existence d'une telle réaction, totale, se manifesterait sur la courbe $\Lambda = f(\text{ICl})$ par une cassure. L'allure de la courbe implique une

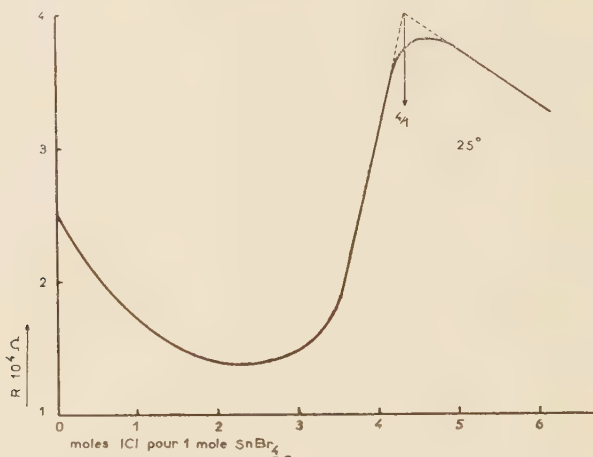


Fig. 23.

réaction équilibrée ; elle n'exclut pas la possibilité d'autres réactions simultanées qui pourraient être :



et



Tous les essais effectués dans le but de séparer un des constituants du système, par addition d'un solvant sélectif ont échoué.

3° Halogénures mixtes de phosphore. — Cette étude est beaucoup plus importante par la complexité des réactions. Le pentachlorure de phosphore et le monochlorure d'iode mis en présence en solution dans le nitrobenzène sont en équilibre avec PCl_5I dont les solutions sont beaucoup plus conductrices que celles des constituants. La concentration des solutions de PCl_5 , à 25° , est toujours inférieure à 0,02 mole par litre. Des résultats analogues sont obtenus avec PBr_5 et IBr .

Les solutions de PBr_5 dans le nitrobenzène sont instables. Après l'addition de quelques gouttes d'une solution de monochlorure d'iode, leur conductivité ne varie plus avec le temps. La courbe $\Lambda = f(\text{ICl})$

passe successivement par un maximum et un minimum correspondant respectivement aux proportions : 50 moles p. 100 ICl, 50 moles p. 100 PBr_5 et 66 moles p. 100 ICl, 33 moles p. 100 PBr_5 (fig. 24).

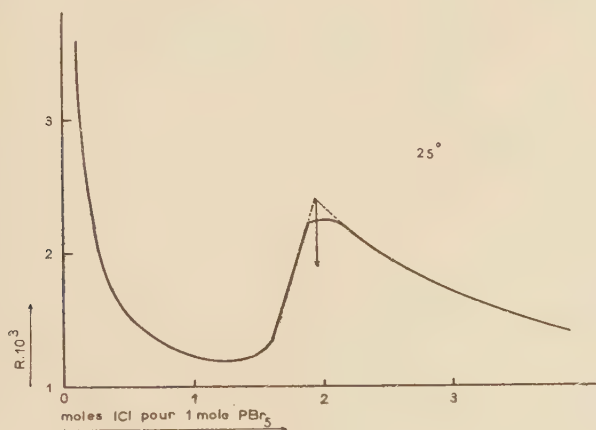


Fig. 24.

D'autre part l'addition d'une solution de PBr_5 à une solution de ICl se traduit par une courbe des conductivités manifestant un minimum et un maximum lorsque 20 et 25 moles p. 100 de ICl sont ajoutées respectivement (fig. 25). Les mêmes résultats sont obtenus lorsque les

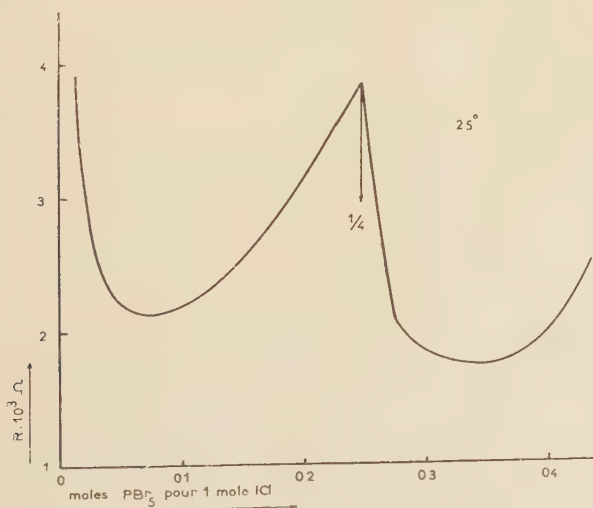
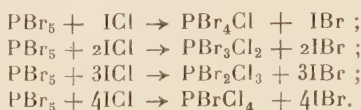


Fig. 25.

réactants sont mis en solution dans l'acétonitrile. Ils s'interprètent bien par la substitution du chlore au brome, dans le pentabromure de phosphore, suivant quatre réactions :



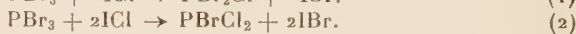
La formation de bromure d'iode est mise en évidence lorsque PBr_5 réagit sur le chlorure d'iode fondu. Il est séparable des mélanges de pentachlorure et de bromochlorure de phosphore par sublimation à 40° .

La variation de la conductibilité d'une solution de monochlorure d'iode par addition de PBr_5 n'est pas exactement la même en solution dans l'acétonitrile et dans le nitrobenzène. Dans ce dernier solvant, un maximum de conductivité correspond à un mélange contenant environ 0,06 mole de PBr_5 pour 1 mole de ICl . Ce maximum, inexistant lorsque les agents réactionnels sont placés en solution dans l'acétonitrile, est vraisemblablement dû à la formation d'un composé contenant beaucoup plus de cinq halogènes pour un atome de phosphore.

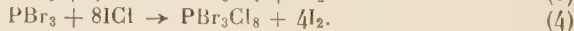
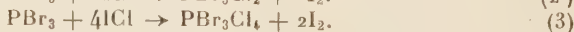
Le tribromure de phosphore et le monochlorure d'iode, en solution dans le nitrobenzène ou l'acétonitrile réagissent lorsque le rapport PBr_3/ICl est égal à 1 ; 1/2 ; 1/4 ; 1/8 (fig. 26 et 27).

Trois hypothèses sont à envisager :

a) *Le chlore se substitue au brome du tribromure de phosphore.* — C'est la seule valable pour la première réaction :



b) *Le chlorure d'iode oxyde PBr_3 .*



c) *L'oxydation est partielle.*



Six composés sont donc envisagés dans ces trois hypothèses : PClBr_2 et PBrCl_2 ; PBr_3Cl_2 ; PBr_3Cl_4 ; PBr_3Cl_8 et PBrCl_4 . Les deux premiers furent mis en évidence dans les mélanges de PCl_3 et PBr_3 , par spectroscopie Raman (40). Milobedzki et Krakowiecki (38) signalent, dans l'étude en phase gazeuse des mixtes PCl_3 et brome, l'existence de deux phases stœchiométriques, à 25° : PBrCl_4 et PBr_5Cl_2 . L'analyse thermique de ce même système, effectuée par Fialkov en 1952 (8) permet de

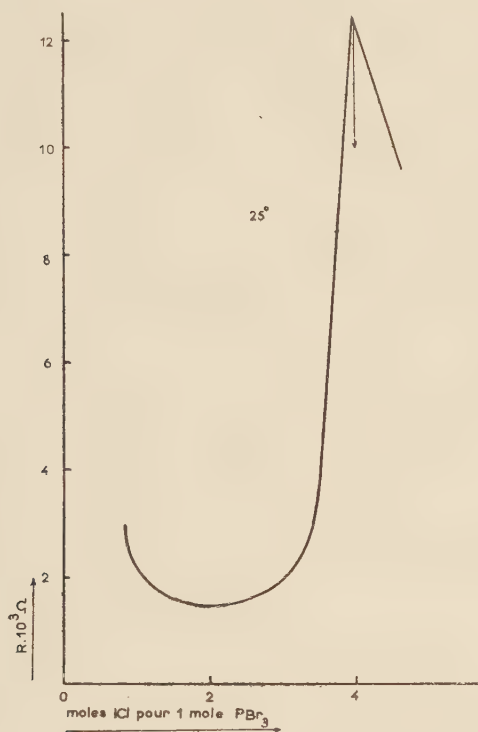


Fig. 26.

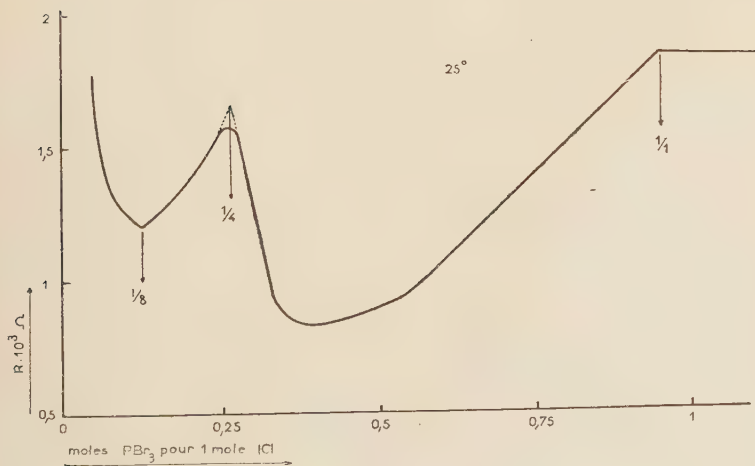


Fig. 27.

préparer PCl_3Br_4 ; PCl_3Br_8 et $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$. Reprenant le problème en vue de confirmer l'étude précédente, Popov et ses collaborateurs (39) essaient de préparer PCl_3Br_4 sans succès. Ils montrent que les composés contenant plus de cinq équivalents d'halogène pour un de phosphore sont instables et perdent du brome sous pression réduite selon le schéma :



Nos mesures de conductibilité des mixtes PCl_3 — IBr et PCl_5 — IBr , en solution dans le nitrobenzène ne mettent pas ces composés en évidence.

La réduction du chlorure d'iode par le bromure de phosphore a lieu lorsque la proportion de ce dernier composé est inférieure à 20 moles p. 100. Nous ignorons si cette oxydation est totale ou partielle, l'iode ou le bromure d'iode formés suivant les cas n'étant pas séparables. Aucun des composés n'est donc isolé et nous ignorons tout de leur stabilité. Ces problèmes ne se résoudreient que par l'emploi d'autres méthodes de préparation et d'analyse qui sortent du cadre de ce sujet. Nous pensons à l'étude des mixtes par spectroscopie Raman ou infrarouge.

D'une manière générale, le monochlorure d'iode fondu est un chlorurant très actif d'un emploi plus commode que le chlore. Il réagit sur les bromures métalliques en donnant le chlorure correspondant. En solution, la formation d'intermédiaires chlorobromés est mise en évidence par les mesures de conductibilité.

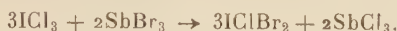
CHAPITRE VI

Étude des systèmes ICl_3 — MBr_n . $\text{M} = \text{Sb}, \text{Al}, \text{Sn}, \text{P}$.

1° Système ICl_3 — SbBr_3 . — Ce système présentait ici un double intérêt : d'une part, la substitution progressive du chlore de ICl_3 par le brome confirmerait les résultats antérieurs, d'autre part, la substitution partielle du brome du composé métallique par le chlore peut permettre d'obtenir de nouveaux composés polyhalogénés des métaux.

La conductivité d'une solution acétique de trichlorure d'iode s'élève par addition d'une solution de bromure d'antimoine, et passe par un maximum pour un rapport moléculaire de SbBr_3 à ICl_3 égal à 2/3 (fig. 28). Aucun composé chlorobromé de l'antimoine n'étant mis en évidence dans l'étude des mixtes SbCl_3 — IBr ; SbBr_3 — ICl et

$\text{SbBr}_3 - \text{Cl}_2$, l'hypothèse la plus vraisemblable est la formation totale de chlorure d'antimoine selon la réaction :



Cependant, la conductibilité des mixtes, déduction faite de la conductibilité du chlorure d'antimoine est plus élevée que la conductibilité de IClBr_2 , relevée au paragraphe 1 de la deuxième partie. De plus, la réaction est contredite par l'étude de l'absorption lumineuse. En effet, dans le domaine de longueur d'onde considéré, l'absorption de la solu-

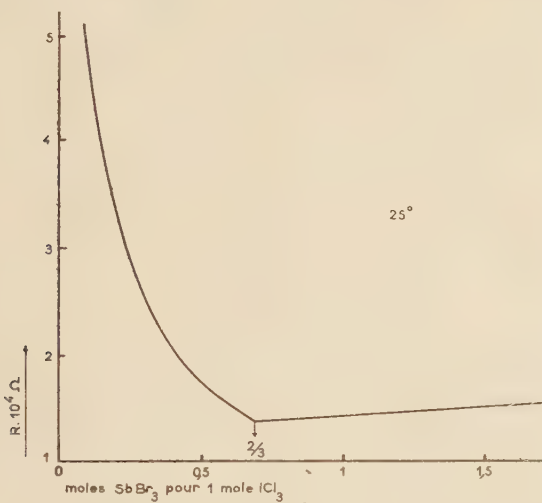


Fig. 28.

tion de SbCl_3 est nulle ; celle du mélange considéré ne correspond pas à IClBr_2 . Ce dernier composé est dissocié en ICl et brome, ICl réagissant sur SbCl_3 pour former le chloroiodure d'antimoine SbCl_2I_3 . Pour une longueur d'onde donnée, inférieure à $3\,800 \text{ \AA}$, l'absorption présente un maximum correspondant à la proportion équimoléculaire des réactifs. Elle est égale à la somme des absorptions dues à IBr et Br_2 , ce qui suppose la réaction :



Tous les mixtes dont la teneur en SbBr_3 est supérieure à 50 moles p. 100 ont des courbes d'absorption dont le maximum est voisin de $4\,100 \text{ \AA}$. L'absorption de tels mixtes est la somme des absorptions dues à SbBr_3 , IBr et Br_2 (fig. 29).

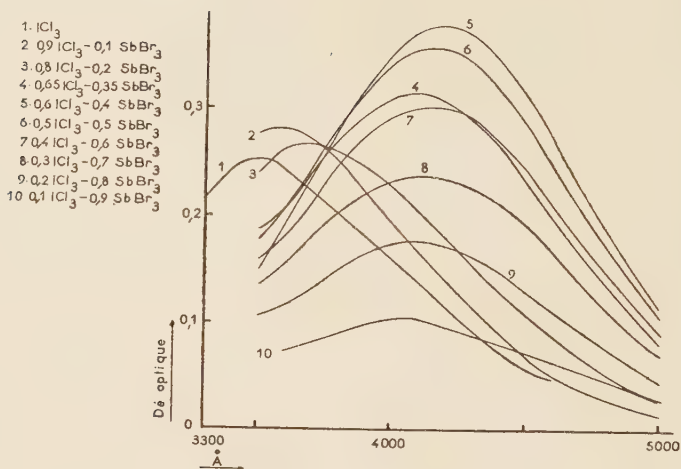


Fig. 29 (1).

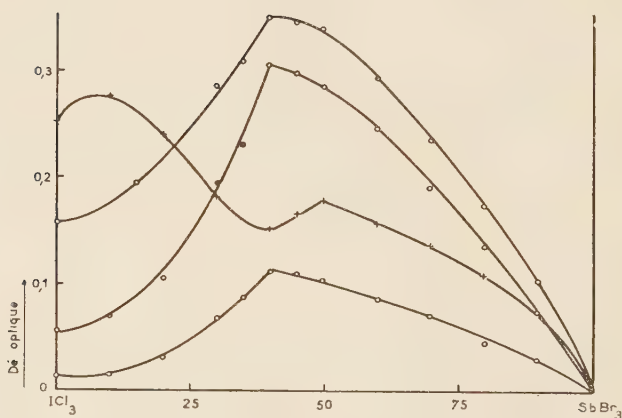
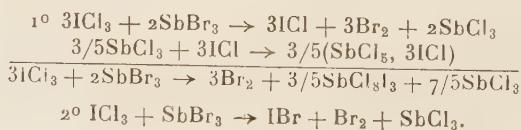


Fig. 29 (2).

En résumé, deux réactions sont mises en évidence suivant les proportions des réactifs :



2° **Mixtes** $\text{AlBr}_3 - \text{ICl}_3$. — La conductibilité d'une solution de trichlorure d'iode dans le nitrobenzène s'abaisse par addition de bromure d'aluminium. Elle atteint un minimum lorsque la proportion molaire de ce dernier est 25 p. 100 du mélange ; elle croît ensuite et manifeste une cassure pour un rapport molaire égal à l'unité (fig. 30). La conductibilité spécifique relative aux points particuliers de la courbe est égale à la somme des conductivités des solutions de chlorure d'aluminium et de $\text{ICl} + \text{BrCl}$ ou $\text{IBr} + \text{Br}_2$, respectivement.

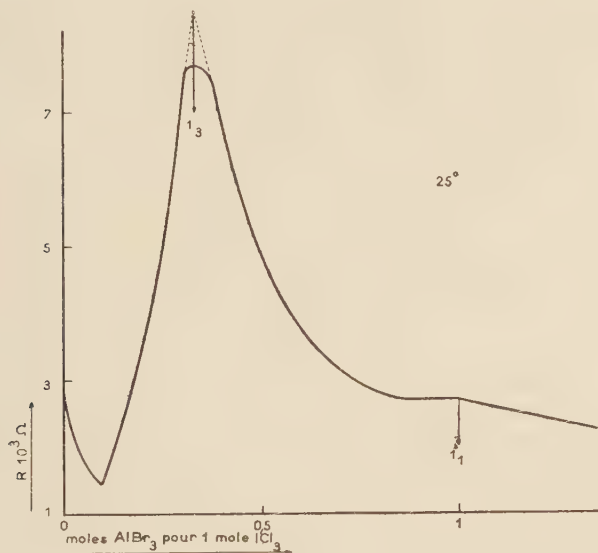
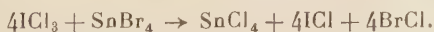


Fig. 30.

3° **Mixtes** $\text{SnBr}_4 - \text{ICl}_3$. — La conductibilité d'une solution acétique de trichlorure d'iode s'élève par addition d'une solution de bromure stannique. Elle atteint successivement un maximum et un minimum lorsque les proportions moléculaires de ce dernier sont respectivement égales à 11 et 20 p. 100 du mélange. Elle croît ensuite plus rapidement lorsque le rapport molaire des constituants est $\text{ICl}_3/\text{SnBr}_4 = 3/2$ (fig. 31).

Le minimum de conductivité est corrélatif de la réaction suivante :



En effet, la conductivité des mixtes réagissants est égale à la somme des conductivités de SnCl_4 , ICl et BrCl . De même, la conductivité du

mixte $3\text{ICl}_3 - 2\text{SnBr}_4$ est égale à la somme des conductivités de ICl , Br_2 et SnCl_3Br :



La cryoscopie des solutions correspondant aux maximum et minimum de résistivité confirme ces réactions. Elle montre d'autre part

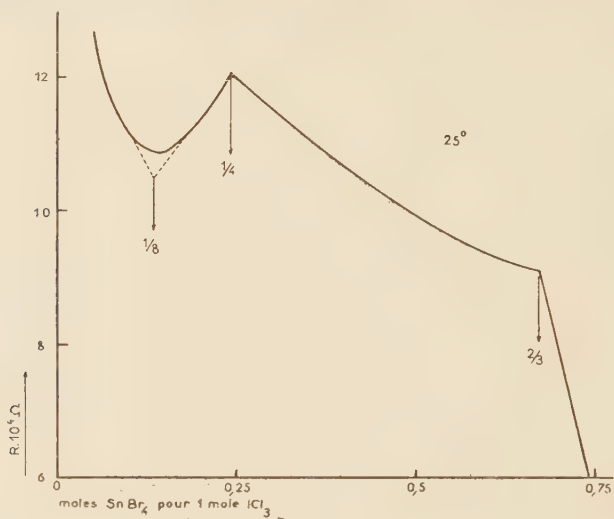


Fig. 31.

que SnCl_4 et SnBr_4 sont partiellement associés. Les masses moléculaires théoriques et expérimentales sont en effet :

	M^{th}	M_0	$M_0 M_{\text{ht}}$
SnBr_4	438	600	1,37
SnCl_4	260,5	350	1,35

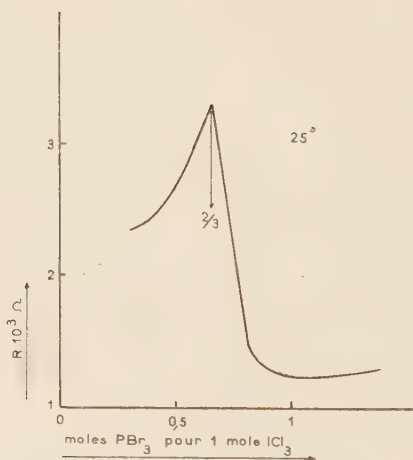


Fig. 32.

4° Mixtes $\text{PBr}_3 - \text{ICl}_3$.

La conductivité d'une solution de ces deux corps dans le nitrobenzène passe par un minimum lorsque la proportion de PBr_3 dans le mélange est de 40 moles p. 100 (fig. 32). La conductivité de ce mélange est environ quatre fois supérieure à la somme des conduc-

tivités des composés susceptibles de se former, en supposant la réaction du type précédemment décrit :



Il est vraisemblable que la réaction (1) n'est qu'un stade, le trichlorure de phosphore réagissant sur ICl ou sur le brome pour donner respectivement PCl_6I ou du bromochlorure de phosphore.

Remarque. — Les réactions entre ICl_3 et les bromures d'aluminium, d'étain, et de phosphore sont très particulières. Elles font intervenir plusieurs réactions simultanées. Une substitution du brome au chlore du trichlorure d'iode ne donne pas de composés trihalogénés mais des mélanges de monochlorure d'iode, de brome ou de chlorure de brome suivant les concentrations. D'autre part, les bromures d'étain et de phosphore réagissent sur ICl pour former des halogénures mixtes.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Le but essentiel de ce travail était la recherche de composés trihalogénés de chlore, brome, iode et de trihalogénures mixtes métalliques. Une première partie traite de l'analyse thermique des systèmes : $\text{ICl} - \text{Br}_2$; $\text{ICl} - \text{IBr}$; halogénures d'iode — halogénures métalliques ; $\text{HBr} - \text{HI}$ et $\text{HCl} - \text{HI}$. Dans une deuxième partie, nous avons étudié les réactions en solution non aqueuse des chlorures d'iode avec le bromure d'hydrogène et divers bromures métalliques, réactions suivies par conductimétrie, cryoscopie et spectrophotométrie.

1° Le système monochlorure d'iode — brome ne révèle l'existence d'aucune combinaison. Le brome se substitue au chlore suivant la réaction équilibrée :



2° On n'a pas réussi à préparer un composé double entre le bromure d'iode et le monochlorure d'iode. L'analyse thermique de ces deux binaires indique l'existence de cristaux mixtes de ICl contenant IBr, la composition de ces cristaux étant la même que celle du mélange liquide.

3° Reprenant le travail effectué par Ruff en 1915, nous avons préparé par action de SbCl_5 sur ICl, les chloriodiures d'antimoine SbCl_5 , 2ICl et SbCl_5 , 3ICl , ce dernier étant aussi obtenu par oxydation du trichlorure d'antimoine. Une combinaison de formule SbCl_5 , IBr précipite par refroidissement des mixtes liquides de bromure d'iode et

de pentachlorure d'antimoine. Elle n'est pas dissociée en solution dans SbCl_3 .

4° L'analyse thermique des systèmes $\text{HBr} - \text{HI}$ et $\text{HCl} - \text{HI}$ n'a pas donné d'halogénure double d'hydrogène.

L'analyse thermique nous a seulement permis de préciser les propriétés déjà connues du monochlorure d'iode, notamment son fort pouvoir chlorurant et son caractère oxydant. Ces propriétés sont confirmées par l'étude des solutions non aqueuses qui s'est révélée beaucoup plus efficace.

L'ensemble des mesures de la conductibilité, de l'abaissement cryoscopique et de l'absorption lumineuse des solutions acétiques mixtes de HBr et ICl_3 a mis en évidence l'existence de combinaisons trihalogénées : $\text{ICl}_{2,5}\text{Br}_{0,5} - \text{ICl}_2\text{Br} - \text{IClBr}_2 - \text{ICl}_{0,5}\text{Br}_{2,5}$, stables seulement en milieu d'halogénure d'hydrogène, sinon dissociées en binaires halogénés et halogènes.

Nous insisterons sur le fait qu'il est indispensable de contrôler les réactions en solution par la mesure de plusieurs propriétés physiques de ces solutions, la mesure d'une propriété particulière pouvant conduire à des conclusions erronées, notamment dans le cas de plusieurs réactions simultanées. Ainsi, la seule étude de l'absorption lumineuse des mixtes de HBr et ICl_3 en solution acétique ne permet pas de conclure à l'existence des complexes polyhalogénés, alors qu'elle complète bien les résultats dus aux mesures de la conductibilité et de l'abaissement cryoscopique.

Nous avons réservé un chapitre aux mesures de conductibilité ; elles donnent en effet des renseignements qualitatifs sur la solvation des ions et de plus ne suivent que rarement la loi d'Arrhénius-Walden. Elles distinguent l'alcool méthylique de l'acide acétique, de l'acétronitrile et du nitrobenzène. Les anomalies de conductibilité observées dans ces deux derniers solvants sont dues principalement à des ions associés et solvatés, l'association ou la solvation variant avec la concentration.

Les réactions du trichlorure d'iode sur les bromures métalliques ne conduisent jamais à la formation de combinaisons trihalogénées mais toujours à des mélanges de chlorure d'iode et de brome ou à des bihalogénures métalliques.

L'existence des bromochlorures d'étain et de phosphore respectivement en solution acétique et nitrobenzénique n'est pas confirmée par l'isolement des composés. L'emploi de nouvelles techniques devrait permettre de préciser cette question qui a déjà fait l'objet de nombreuses publications contradictoires. Notre travail à ce propos ne constitue qu'une introduction.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. B. HANNAY. — *Journ. of Chem. Soc.*, 1873, **26**, 823.
- (2) A. N. CAMPBELL et L. W. SCHEMILT. — *Trans. Roy. Soc. Can.*, 1946, 40 sect. III, 1723.
- (3) J. CORNOG et R. A. KARGES. — *J.A.C.S.*, 1932, **54**, 1882.
- (4) A. I. POPOV et F. B. STUTE. — *J.A.C.S.*, 1956, **78**, 5737.
- (5) A. I. POPOV, R. M. RYGG et N. E. SKELLY. — *J.A.C.S.*, 1956, **78**, 5740.
- (6) Y. A. FIALKOV et U. A. KUSMENKO. — *J. Allg. chem. U.R.S.S.*, 1949, **19**, 1645.
- (7) Y. A. FIALKOV et O. I. SHOV. — *Zhur. obsch. Khim.*, 1949, **19**, 1787; 1953, **23**, 357.
- (8) Y. A. FIALKOV et U. A. KUSMENKO. — *J. gen. chem. U.R.S.S.*, 1951, **21**, 433, 443; 1952, **22**, 1335, 1341.
- (9) Y. A. FIALKOV. — *Zhur. obsch. Khim.*, 1946, **16**, 1961; 1948, **18**, 289.
Y. A. FIALKOV et I. D. MUZYKA. — *Dokl. Akad. Nauk*, 1952, **83**, 415.
Y. A. FIALKOV et Y. KAGANSKAYA. — *J. gen. chem. U.R.S.S.*, 1948, **18**, 289.
- (10) H. M. DESS, R. W. PARRY et G. L. VIDALE. — *J.A.C.S.*, 1956, **78**, 5730.
- (11) H. M. DESS et R. W. PARRY. — *J.A.C.S.*, 1956, **78**, 5735.
- (12) O. RUFF. — *Ber.*, 1906, **39**, 4310; 1909, **42**, 4021; 1915, **48**, 2069.
- (13) KLEMENC et KOHL. — *Z. anorg. chem.*, 1927, **168**, 163.
- (14) BAUME. — *J. chim. phys.*, 1911, **9**, 245.
- (15) W. GRAFF. — *Thèse*, 1934.
- (16) VARGA. — *Thèse*, 1936.
- (17) LANDOLT. — *Phys. chem. Tab.*, Eg. 11a, 295.
- (18) R. M. FUOSS. — *J.A.C.S.*, 1935, **57**, 488.
R. M. FUOSS et C. A. KRAUSS. — *J.A.C.S.*, 1933, **55**, 476.
- (19) B. P. BRUNS. — *Z. phys. chem.*, 1925, **118**, 90.
- (20) STORTENBEKER. — *Z. phys. chem.*, 1892, **40**, 188.
- (21) FINKELSTEIN. — *Z. phys. chem.*, 1925, **115**, 306, 316, 328.
- (22) STORTENBEKER. — *Z. phys. chem.*, 1889, **3**, 11.
- (23) WALDEN. — *Z. phys. chem.*, 1903, **43**, 385.
- (24) N. N. GRENEWOOD et H. J. EMELEUS. — *J. chem. soc.*, 1950, 987.
- (25) M. GRAULIER. — *C. R.*, **247**, 2139.
- (26) A. CHRÉTIEU et M. GRAULIER. — *C. R.*, 1958, **246**, 3461.
- (27) R. E. BUCKLES et J. F. MILLS. — *J.A.C.S.*, 1953, 552.
- (28) W. JOST. — *Z. physik*, 1931, **153**, 143, 152.
- (29) L. S. LIBICH. — *J. gen. chem. U.R.S.S.*, 1952, **22**, 795.
- (30) H. G. VESPER et G. K. ROLLEFSON. — *J.A.C.S.*, 1934, **56**, 620.
- (31) Hermann LUX. — *Ber.*, 1950, **63 B**, 1156.
- (32) J. D. CORBETT et N. W. GREGORY. — *J.A.C.S.*, 1953, **75**, 5238.
- (33) D. W. YOUNG et N. N. ELMORE. — *Standard oil comp. develop.*, U. S., 1948 [2], **443**, 287.
- (34) M. L. DELWAULLE, M. B. BUISSET et M. DELHAYE. — *J.A.C.S.*, 1952, **74**, 5768.

- M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS. — *C. R.*, 1942, **214**, 226; 1944, **219**, 335; 1944, **220**, 173; 1948, **227**, 1229; 1944, **219**, 64; *J. chim. phys.*, 1949, **46**, 80; *J. phys. et le radium*, 1946, 7, 15, 32.
- (35) I. L. FABELINSKI. — *J. exptl. theor. phys. U.R.S.S.*, 1940, **10**, 150.
- (36) M. G. RAEDER. — *Z. anorg. allgem. chem.*, 1927, **162**, 222.
- (37) B. TRUMPY. — *Z. physik*, 1930, **66**, 790, 806.
- (38) T. MILOBEDZKI et S. KRAKOWIECKI. — *Roniki chem.*, 1930, **10**, 158, 95, 1956.
- (39) POPOV, GESKE et BAENZIGER. — *J.A.C.S.*, 1956, **78**, 1793.
- (40) G. SCHILLING. — *Thèse*, Université de Lille, 1957.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie Minérale,*
Professeur A. CHRÉTIEN).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Fluorescence des substances cristallines
et des solutions excitées par les rayons X :
application à l'analyse.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 26 février 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

